NEUE FOLGE · BAND 134 · HEFT 4–6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abbonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Ausgegeben am 14. Juni 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg
K. v. Auwers und F. Enbergs: II. Bestimmung der Struktur von Derivaten des Dihydronaphtho-pyrazols 97

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn)
Viktor Bruckner und Tibor Széki: Über die Zusammensetzung des Haselwurzöles 107

Mitteilungen aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Lwów (Polen)
Bogusław Bobrański: Über den Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 und einige daraus dargestellte 5,6-substituierte Chinolinabkömmlinge 141
Bogusław Bobrański: Über das Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] 153

Arno Müller: Neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität). Ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 4 Figuren 158

Julius Schmidt und Max Eitel: Über das 3-Brom- und 3,(6?)-Dibromphenanthrenchinon. (Studien in der Phenanthrenreihe, XXXVII. Mitteilung) 167

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.
Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 134, Heft 4—6 Juni 1932

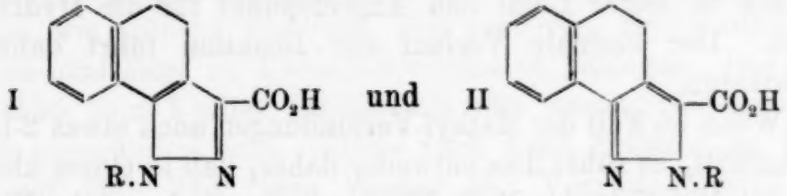
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

II. Bestimmung der Struktur von Derivaten des Dihydronaphtho-pyrazols

Von K. v. Auwers und F. Enbergs

(Eingegangen am 23. April 1932)

Zweck der folgenden Untersuchung war die Aufklärung der Struktur der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Pyrazol-derivate. Der Weg war im Wesen der gleiche, der in ähnlichen Fällen zum Ziel geführt hatte. Man kondensierte den α-Tetralon-oxalester mit Alkyl- oder Aryl-hydrazinen oder alkylierte den aus dem Tetralon-derivat gewonnenen Dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäureester, verseifte die bei diesen Versuchen entstandenen Produkte und kochte darauf die erhaltenen Säuren mit 3prozent. alkoholischer Salzsäure. Von den möglicherweise nebeneinander vorhandenen Säuren

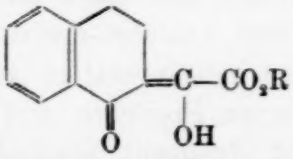


wurden bei dieser Behandlung nur die vom Schema I verestert. Man trennte die unverändert gebliebene Säure vom Ester, verseifte diesen und spaltete aus den Säuren durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab. Auf diese Weise erhielt man Pyrazole von eindeutig bestimmter Konstitution. Die so gewonnenen Präparate stimmten mit denen aus Oxymethylen-α-tetralon erhaltenen überein, doch mußten, wie in der voranstehenden Arbeit bereits gesagt wurde, die ursprünglich den einzelnen Verbindungen erteilten Formeln vertauscht werden.

Alkylierungen des Dihydronaphtho-pyrazol-carbonsäureesters wurden mit Methyl- und Äthyl-jodid ausgeführt. Die Ausbeuten waren trotz mehrfacher Abänderung der Bedingungen stets erheblich schlechter als es bei derartigen Versuchen der

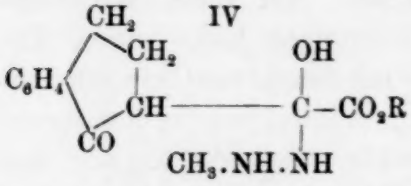
Fall zu sein pflegt, denn sie schwankten zwischen 30% und 40% der Theorie. Bei der Methylierung erhielt man 64% 1-Derivat und 36% 2-Derivat; bei der Äthylierung waren es 72% 1-Derivat und 28% 2-Derivat. Wie bei der Alkylierung des Dihydronaphtho-pyrazols selber überwiegt also die Bildung der 1-Isomeren bedeutend.

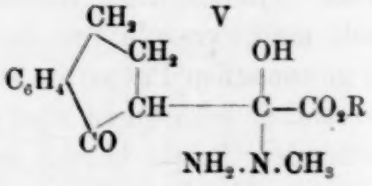
Noch weit mehr war dies bei der Kondensation des Tetralon-oxalesters mit Hydrazinen der Fall. Bei Anwendung von Methyl-hydrazin entstand neben dem Hauptprodukt, dem 1-Derivat, wenigstens eine geringe Menge der isomeren 2-Verbindung, aber bei den Kondensationen mit Benzyl- und Phenyl-hydrazin ließ sich in den Reaktionsprodukten überhaupt kein 2-Derivat nachweisen. Überraschend ist dies nicht, denn nach Analogien ist anzunehmen, daß im Tetralon-oxalester, der im wesentlichen der Formel

III 

entsprechen wird, das Enol-hydroxyl oder die aktivierte Doppelbindung in erster Linie den Angriffspunkt für die Hydrazine bilden. Der normale Verlauf der Reaktion führt dann zu 1-Derivaten.

Wenn im Fall der Methyl-Verbindungen auch etwas 2-Derivat auftritt, so rührt dies entweder daher, daß in einem kleinen Teil der Moleküle das Methyl-hydrazin am Carbonyl des Ringes angreift, oder daß die Anlagerung des Hydrazins an die Doppelbindung nicht ausschließlich im Sinne des Schemas IV, sondern in geringem Betrage auch nach V erfolgt.

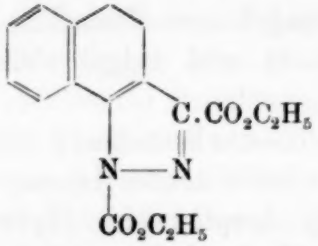
IV 

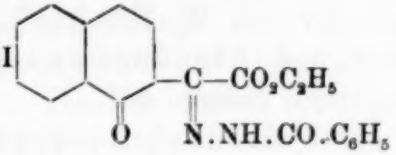
V 

Daß sich Hydrazine sowohl mit ihrer Amino- wie mit ihrer Imino-Gruppe anlagern können, ist seinerzeit mit Sicherheit festgestellt worden.[1])

[1]) Auwers u. H. Mauss, Ann. Chem. **452**, 188, 194 f. (1927).

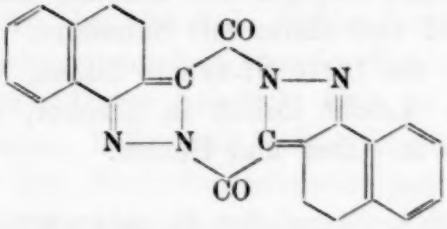
Einige Versuche über Acyl-derivate ergaben nichts wesentlich Neues. Bei der direkten Acylierung der Dihydronaphtho-pyrazol-carbonsäure oder ihrer Ester begibt sich der Säurerest in die 1-Stellung, wie dies auch in der Gruppe des Tetrahydro-indazols festgestellt worden ist.[1]) Bewiesen wurde dies dadurch, daß beim Kochen der Säure mit Chlorameisensäureester ein N-Carbäthoxy-derivat entstand, das sich leicht verestern ließ und hierbei eine Verbindung lieferte, die identisch war mit dem Körper, den man aus dem Dihydronaphtho-carbonsäureester und jenem Säurechlorid erhielt. Danach kommt der Verbindung die Formel VI zu.

VI 

VII 

Der Versuch, das Benzoyl-hydrazon des Tetralon-oxalesters (VII) durch Wasserabspaltung in ein N-Benzoyl-derivat des Pyrazol-carbonsäureesters überzuführen, mißglückte ebenso wie frühere Versuche, von acylierten Hydrazonen des Aceton-oxalesters zu Pyrazol-derviaten zu gelangen. Der Körper blieb beim Kochen mit Eisessig oder wasserfreier Ameisensäure unverändert und spaltete auch beim Erhitzen im Luftbad auf 200—250° kein Wasser ab. Vermutlich wird sich der Ringschluß durch Phosphoroxychlorid erzielen lassen, ein Verfahren, das erst später ausgearbeitet wurde.

Als man den Pyrazol-carbonsäureester durch Erhitzen mit Benzoylchlorid zu benzoylieren suchte, entstand ein Körper, der alle Merkmale eines Diketo-piperazin-derivates aufwies, somit als die Verbindung VIII zu betrachten ist. Im

VIII 

[1]) Auwers, Ann. Chem. 453, 211 (1927).

allgemeinen entstehen solche Substanzen nur bei der Einwirkung von Säurechloriden auf freie Pyrazol-carbonsäuren.[1] Im vorliegenden Fall ist daher vermutlich der Ester bei der hohen Reaktionstemperatur von 150—170° zuvor verseift worden.

Bei der Umsetzung der Dihydronaphtho-pyrazol-carbonsäure mit Acetylchlorid und Chlor-ameisensäureester entstanden neben den N-Acyl-derivaten nur unbedeutende Mengen des Diketo-piperazins. Essigsäureanhydrid wirkte nur acetylierend.

Experimenteller Teil

Das Ausgangsmaterial, der α-Tetralon-oxalester, wurde nach der von W. Hückel[2] wiedergegebenen Vorschrift von Kötz und Blendermann dargestellt und zeigte den angegebenen Schmp. 48°.

Dihydronaphtho-pyrazol-3(5)-carbonsäure-äthylester. Man gab zu einer konz. alkoholischen Lösung des Tetralon-oxalester unter Eiskühlung tropfenweise Hydrazinhydrat, ließ bis zum Aufhören der Enolreaktion stehen und goß dann das Gemisch in Eiswasser. Nach einiger Zeit fiel ein fester Körper aus. Da er nicht auf konstanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte, kochte man ihn $^1/_2$ Stunde in Alkohol unter Rückfluß. Als man ihn nunmehr aus dem gleichen Mittel umkrystallisierte, erhielt man ohne Schwierigkeit ein konstant bei 152° schmelzendes Präparat. Weißes, krystallinisches Pulver; leicht löslich in Methylalkohol und Äther, schwer in Petroläther.

0,0773 g Subst.: 0,1972 g CO_2, 0,0413 g H_2O. — 0,1188 g Subst.: 12,35 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 69,4	H 5,8	N 11,6
	Gef. „ 69,6	„ 6,0	„ 11,7

Zur Verseifung kochte man den Ester 1 Stunde mit alkoholischer Kalilauge, verjagte den Alkohol, nahm den Rückstand in Wasser auf und fällte mit Salzsäure. Aus Methylalkohol krystallisierte die freie Säure in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 267°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzin.

---

[1] Auwers u. Cauer, Ber. 61, 2402 (1928).

[2] Ber. 57, 1288 (1924).

0,1174 g Subst.: 13,8 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 13,1 Gef. N 13,3

1- und 2-Methyl-derivate. Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Ester, 1 Atom-Gew. Natrium und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Methyljodid in Methylalkohol wurde unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion gekocht. Das nach dem Abtreiben des Alkohols auf Zusatz von Wasser ausfallende Estergemisch, das zwischen 72° und 115° schmolz, verseifte man durch 1—2stündiges Kochen mit der $1^1/_2$fach molekularen Menge Ätzkali in Alkohol, setzte die Säuren in Freiheit und kochte das Gemisch 6—7 Stunden mit der 10fachen Menge 3prozent. methylalkoholischer Salzsäure. Darauf verjagte man den Methylalkohol, gab Wasser zu, nahm in Äther auf und schüttelte mit verdünnter Sodalösung durch. Die aus diesem Auszug erhaltene Säure kochte man vorsichtshalber noch einmal 5 Stunden in der angegebenen Weise, wobei noch eine ganz geringe Menge Ester entstand. Der im Äther verbliebene Ester wurde nach dem Eindampfen verseift. In derselben Weise wurden auch in den anderen Fällen die isomeren Säuren getrennt.

Die freie 1-Methyl-säure kommt aus Methylalkohol in groben, farblosen Krystallen heraus und schmilzt bei 258°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

0,0596 g Subst.: 6,5 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 12,3 Gef. N 12,5

Die isomere 2-Methyl-säure wurde als weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 244° und ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen erhalten.

0,1074 g Subst.: 0,2700 g CO_2, 0,0528 g H_2O. — 0,0823 g Subst.: 9,2 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{13}H_{12}O_2N_2$	Ber.	C 68,4	H 5,3	N 12,3
	Gef.	„ 68,6	„ 5,5	„ 12,4

Das 1-Derivat wurde im schräg stehenden Siedekolben einige Minuten erhitzt, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelte, und dann die entstandene Base im Vakuum destilliert. Sie ging unter 15 mm Druck bei 182° über und lieferte ein Pikrat, das in feinen, hellgelben Nadeln krystallisierte und bei 188° schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem Wiegandschen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

Die in gleicher Weise aus der 2-Methyl-säure gewonnene Base gab ein Pikrat vom Schmp. 165—167°, das gleichfalls die Mischprobe mit dem entsprechenden Wiegandschen Präparat aushielt.

Kondensation von Tetralon-oxalester mit Methyl-hydrazin

a) Zu einer Lösung von 5 g Ester in Alkohol gab man eine wäßrige Lösung von 3,2 g Methylhydrazin-sulfat. Innerhalb 5 Minuten fiel das Kondensationsprodukt als gelblichweißer Niederschlag aus.

b) Der Versuch wurde unter Zusatz von 1,8 g wasserfreiem Natriumacetat wiederholt. In diesem Fall schied sich ein Niederschlag erst nach längerer Zeit aus.

Beide Produkte wurden in der oben angegebenen Weise verseift und wieder verestert. Aus beiden wurde dabei in der Hauptsache die 1-Methyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure vom Schmp. 258° gewonnen. Das isomere 2-Methyl-derivat vom Schmp. 244° war nur in geringer Menge entstanden.

Der Methylester der 1-Methyl-säure, der bei dieser Gelegenheit in reinem Zustand erhalten wurde, ist ein weißer, krystalliner Körper vom Schmp. 168,5°. Er läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren. In Äther ziemlich schwer löslich.

0,0551 g Subst.: 5,6 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,7

Äthylierung des Dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure-äthylesters

Die Äthylierung wurde zuerst in der bei der Methylierung eingehaltenen Weise durchgeführt. Da die Ausbeute unbefriedigend war, suchte man sie dadurch zu verbessern, daß man 3 Mol.-Gew. Äthyljodid anwandte und nach Eintritt neutraler Reaktion das Gemisch nochmals mit 2 Mol.-Gew. des Jodids und einer entsprechenden Menge Natrium behandelte. Bei einem anderen Versuch ließ man die Natriumäthylatlösung langsam zu der siedenden alkoholischen Lösung von Ester und Jodid zutropfen. Die Ausbeuten blieben jedoch regelmäßig schlecht.

Daß ein Gemisch der gewünschten Äthyl-derivate entstanden war, bewies die folgende Analyse eines Rohproduktes, das bei 87—89° schmolz.

0,1417 g Subst.: 13,1 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 10,4 Gef. N 10,3

Die Zerlegung des Gemisches lieferte eine 1-Äthyl-säure vom Schmp. 231—232° und eine 2-Äthyl-säure vom Schmelzpunkt 211°. Beide bilden farblose, derbe Krystalle und sind leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Sie wurden beide aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1228 g Subst. (232°): 0,3126 g CO_2, 0,0626 g H_2O. — 0,0779 g Subst. (211°): 8,0 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C 69,4	H 5,8	N 11,6
	Gef.	„ 69,4	„ 5,7	„ 11,8

Das 1-Derivat lieferte beim Erhitzen ein Pyrazol, dessen Pikrat nach einmaligem Umkrystallisieren konstant bei 162° bis 163° schmolz. Für die Darstellung des 2-Äthyl-dihydronaphtho-pyrazol reichte das Material nicht aus.

Kondensation des α-Tetralon-oxalesters mit Benzyl-hydrazin

Angewandt wurden 5 g Ester und 3,5 g salzsaures Benzylhydrazin. Nach 10 Minuten begann sich das gelblich-weiße Kondensationsprodukt auszuscheiden. Das Rohprodukt, das bei 154—155,5° schmolz, wurde analysiert.

0,1052 g Subst.: 8,0 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{21}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,4 Gef. N 8,8

Das vermutliche Gemisch der Ester wurde verseift; bei der Rückveresterung wurde alles verestert, es war also nur 1-Benzyl-derivat entstanden. Dem entsprach auch, daß der Schmelzpunkt des reinen Carbonsäure-äthylesters bei 155° bis 156° lag. Kleine, farblose Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Methylalkohol und Äther.

0,0853 g Subst.: 6,5 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{21}H_{20}O_2N_2$ Ber. N 8,4 Gef. N 8,8

Die freie 1-Benzyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure krystallisiert aus Methylalkohol in kurzen, derben,

farblosen Nadeln vom Schmp. 217—218°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

0,0888 g Subst.: 7,3 ccm N (14°, 745 mm).

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 9,2 Gef. N 9,4

Zur Abspaltung von Kohlendioxyd wurde die Säure 50 Minuten im Ölbad auf 240—250° erhitzt, doch war danach die Reaktion erst etwa zur Hälfte eingetreten. Kurzes Erhitzen über freier Flamme beendete sie. Die ölige Base verwandelte man in ihr Pikrat und krystallisierte dieses aus Alkohol um. Lange, dicke Spieße vom Schmp. 134—135°.

Kondensation des α-Tetralon-oxalesters mit Phenyl-hydrazin

a) Eine alkoholische Lösung des Esters wurde mit der äquivalenten Menge salzsauren Phenylhydrazins in Wasser versetzt. Nach einiger Zeit schied sich unter ziemlicher Erwärmung ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der roh bei 128—144° schmolz. Man löste das Produkt wieder in Alkohol und ließ $^3/_4$ Stunden unter Rückfluß sieden. Nunmehr schmolz die Substanz bei 154—155° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol scharf bei 155°.

b) Zu einer Lösung von 5 g Ester in wenig Alkohol gab man 2,4 g Phenylhydrazin, die mit dem gleichen Volumen Eisessig vermischt waren. Nach etwa 40 Minuten begann ein Ausscheidung und über Nacht war das Gemisch fast völlig erstarrt. Das Rohprodukt schmolz bei 146—152°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt gleichfalls bei 155°.

Verseifung und Wiederveresterung führten zu dem gleichen Körper zurück; es war bei der Kondensation also nur der 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester entstanden. Farblose, derbe Nadeln; leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Äther.

0,1179 g Subst.: 0,3247 g CO_2, 0,0613 g H_2O. — 0,1182 g Subst.: 9,3 ccm N (18, 758 mm).

$C_{20}H_{18}O_2N_2$	Ber.	C 75,4	H 5,7	N 8,8
	Gef.	„ 75,1	„ 5,8	„ 9,0

Die zugehörige Säure krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei etwa 248°; die Höhe des Schmelzpunktes hängt von der Art des Erhitzens ab. Leicht löslich in Methylalkohol, fast unlöslich in Äther und Benzin.

0,0944 g Subst.: 8,1 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 9,7 Gef. N 9,8

Durch die Brenzreaktion erhielt man aus der Säure eine Base, deren Pikrat nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 141—142° schmolz und identisch mit dem, ursprünglich als 2-Phenyl-derivat angesehenen, Wiegandschen Präparat des 1-Phenyl-dihydronaphtho-pyrazols war (vgl. voranstehende Arbeit).

Benzoylhydrazon des α-Tetralon-oxalesters. Eine alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Ester und $1^1/_4$ Mol.-Gew. salzsaurem Benzoyl-hydrazin, die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt war, erwärmte man auf 30—40°. Nach 5 Stunden hatte sich das Hydrazon ausgeschieden und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 131—133°. Derbe, farblose Krystalle; leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther.

0,1360 g Subst.: 0,3458 g CO_2, 0,0678 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 69,2 H 5,5
Gef. „ 69,3 „ 5,6

Beim Kochen mit Eisessig blieb die Substanz unverändert.

1-Acetyl-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure. Die Stammsäure wurde mit der 10fachen Menge Acetylchlorid 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Verjagen des Chlorids zurückgebliebene zähe Masse wurde in Eis fest und ließ sich aus Schwerbenzin umkrystallisieren. Farblose Nädelchen, die bei 158—159° schmelzen; dabei geht die Substanz in ein Diketopiperazin über. Leicht löslich in Aceton und Äther.

0,1094 g Subst.: 10,7 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,0

Als man den Äthylester der Stammsäure in gleicher Weise mit Acetylchlorid behandelte, gewann man das Ausgangsmaterial im wesentlichen unverändert zurück.

1-Carbäthoxy-dihydronaphtho-pyrazol-3-carbonsäure. Wurde in ähnlicher Weise dargestellt. Das gallertartige Rohprodukt wurde beim Verreiben mit Äther fest. Farblose, lange Nadeln aus Benzol und Petroläther. Schmp.: 139° bis 140°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

0,1039 g Subst.: 8,8 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ Ber. N 9,8 Gef. N 9,8

Im Gegensatz zu seinem Verhalten gegen Acetylchlorid wurde der Äthylester der Stammsäure auch von Chlorameisensäure-äthylester angegriffen. Man kochte 7 Stunden mit der 4fachen Menge, trieb den überschüssigen Ester ab und verrieb den zähen Rückstand längere Zeit mit Benzol, bis er völlig erstarrte. Farblose, quadratische Krystalle aus Äther. Schmp.: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol.

0,1076 g Subst.: 9,0 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 8,9 Gef. N 9,3

Die gleiche Verbindung entstand beim Kochen der Säure (139—140°) mit 3prozent. alkoholischer Salzsäure, wie durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt erwiesen wurde.

Diketopiperazin-derivat. Äquimolekulare Mengen Dihydronaphtho-pyrazol-carbonsäureester und Benzoylchlorid wurden im Ölbad erhitzt. Bei 150° begann die Entwicklung von Salzsäure. Man steigerte die Temperatur allmählich auf 170° und hielt sie dort, bis die Gasentwicklung beendet war. Nach Entfernung der Reste von Benzoylchlorid blieb eine gelbe Substanz zurück, die in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol unlöslich, in Xylol ein wenig löslich war. Zur Reinigung kochte man sie erst mit Alkohol und dann mit Benzol aus. Die Vermutung, daß der Körper ein Diketopiperazin war, wurde durch eine Analyse bestätigt.

0,1052 g Subst.: 13,5 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{24}H_{16}O_2N_4$ Ber. N 14,3 Gef. N 14,5

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität Szeged (Ungarn)

Über die Zusammensetzung des Haselwurzöles

Von **Viktor Bruckner** und **Tibor Széki**

(Eingegangen am 9. April 1932)

Das ätherische Öl von Asarum Europaeum L., das sogenannte Haselwurzöl, finden wir in der Literatur schon längst beschrieben[1]), doch beschränkte sich seine Untersuchung lange Zeit hindurch vorwiegend nur auf das durch längeres Stehen aus ihm ausgeschiedene Asaron. Die nähere chemische Untersuchung des Öles selbst erfolgte erst durch A. S. F. Petersen[2]) und wurde an einem durch die Firma Schimmel & Co. in Deutschland gewonnenem Öl durchgeführt. Petersen bezeichnete auf Grund seiner Untersuchungen l-Pinen, Methyl-eugenol und Asaron als charakteristische Bestandteile des Haselwurzöles.

Fast 40 Jahre später wurde die Untersuchung des Öles wieder vorgenommen, und zwar von St. Gerő[3]), der ein Öl untersuchte, welches aus in der Umgebung von Klausenburg (Siebenbürgen) gesammelten Asarum Europaeum L. gewonnen wurde. Gerő behauptete eine fast grundsätzlich andere Zusammensetzung des Haselwurzöles festgestellt zu haben als Petersen und schrieb die Unterschiede größtenteils der Verschiedenheit der Abstammungsorte der zur Gewinnung des Öles verwendeten Pflanzen zu. Er zerlegte das Öl bei 20 mm Druck in fünf Fraktionen, konnte aber weder einen Kohlenwasserstoff (Terpen) noch Methyl-eugenol auffinden und isolierte eigent-

---

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, „Die ätherischen Öle" 1928, II, 527.

[2]) Arch. Pharmaz. 226, 89 (1888); Ber. 21, 1057 (1888).

[3]) Magyar Chem. Folyóirat 36, 112 (1928); Referat: Chem. Zentralbl. 1929, I, 946; Riechstoffindustrie 3, 176, 195, 214 (1928).

lich nur aus den höher siedenden Fraktionen gut definierte Bestandteile, und zwar Asaron, Asarylaldehyd und wenig Diasaron. In der niedrigst siedenden Fraktion (140–150° C, 20 mm) wurde eine ätherartige Verbindung ($C_{11}H_{18}O$) vermutet, während als Bestandteile der zweiten Fraktion (155° bis 163° C, 20 mm) zwei gleich siedende Glieder der Sesquiterpenreihe, ein Alkohol und ein Kohlenwasserstoff angenommen wurden.

Besonders das Fehlen von Methyl-eugenol wäre ein grundsätzlicher Unterschied der beiden Öle und ist auch sonst höchst auffallend, da in den bis jetzt untersuchten ätherischen Ölen sämtlicher Asarumarten (Fam.: Aristolochiaceae) Methyl-eugenol oder Methyl-isoeugenol aufgefunden wurde[1]), im Haselwurzöl aber — seiner vorwiegenden Menge nach — durch Petersen gerade als Hauptbestandteil bezeichnet wurde. Da nun die Untersuchungen von Petersen und von Gerő kaum als vollständig zu betrachten sind und Gerős Befunde sehr auffallende Abweichungen aufweisen, erschien eine neue, eingehende Untersuchung um so mehr am Platz, als auch von anderer Seite bereits darauf hingewiesen wurde[2]), daß die Untersuchungen von Petersen in einer Richtung zu ergänzen wären.[3])

Das von uns untersuchte Öl war identisch mit dem von Gerő untersuchten, stammte also aus der Umgebung von Klausenburg (Siebenbürgen).[4]) Das ziemlich viscose Öl besaß eine dunkelbraune Farbe, einen angenehm aromatischen Geruch und reagierte neutral. Seine Dichte betrug: $d_{15°}^{15°} = 1{,}0274$. Da es an kühlem Ort ziemlich lange gestanden hatte, zeigte es erhebliche Mengen ausgeschiedenen Asarons. Von seinen

---

[1]) Vgl. Gildemeister u. Hoffmann, a. a. O. S. 527—535.

[2]) Mittmann, Arch. Pharmaz. 227, 543 (1889).

[3]) Wir werden darauf später eingehender zurückkommen.

[4]) Das chemische Institut der — (vor dem Jahre 1918 noch Klausenburger) — kgl. ung. Franz-Josef-Universität ließ Asarum Europaeum L., das in der Umgebung von Klausenburg in großen Mengen aufzufinden ist, lange Jahre hindurch sammeln. Das Öl wurde immer aus den im Herbst frisch gesammelten Pflanzen (hauptsächlich Wurzeln, Rhizome und Stengelteile) durch Wasserdampfdestillation gewonnen und das entwässerte Öl in gut schließenden Glasstöpselflaschen an kühlem und dunklem Ort aufbewahrt.

Reaktionen möchten wir kurz zusammenfassend folgende herausheben: Das Öl enthält einen verseifbaren Bestandteil, da ein Verbrauch an alkoholischer Kalilauge ganz entschieden festzustellen war. Quantitativ konnte der Verseifungsprozeß zwar an undestilliertem Öl — wegen seiner dunklen Farbe — nicht durchgeführt werden, jedoch gelang dies ohne Schwierigkeit bei den einzelnen Fraktionen. Es sei schon hier hervorgehoben, daß der Estergehalt des Öles weder von Petersen, noch von Gerő beobachtet wurde. — Das Öl besitzt einen durchaus ungesättigten Charakter. Brom wurde — in indifferentem Lösungsmittel — rasch aufgenommen; erst gegen Ende des Vorganges tritt eine Bromwasserstoffentwicklung auf, die immer von starker Verharzung begleitet war. — Kaliumpermanganat wurde durch das Öl in acetonischer Lösung sofort schon in der Kälte entfärbt. — Es zeigte eine stark positive Methoxylreaktion. Die Anwesenheit von Lückenbindungen und Methoxylgruppen konnte fast in jeder Fraktion des Öles nachgewiesen werden.[1])

Es konnte auf Grund zahlreicher Beobachtungen festgestellt werden, daß das Öl Bestandteile enthält, die bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren; ja es konnte sogar ein Bestandteil auch im Wasserstrahlvakuum nur unter nennenswerter Zersetzung destilliert werden. Deshalb wurde hauptsächlich im Hochvakuum (2—0,2 mm) gearbeitet, und — wo es möglich war — wurden die hier schon annähernd konstant siedenden Gemische bei 22—23 mm Druck mehrfach im Kohlensäurestrom rektifiziert. Die Apparatur wurde evakuiert, darauf mit Kohlensäure gefüllt und dann der ganze Prozeß wiederholt; danach erst wurde mit dem Anwärmen des Bades begonnen.

Wir müssen gleich hier bemerken, daß Gerő die speziellen Verhältnisse, mit denen man bei der Destillation homogener Gemische immer rechnen muß, anscheinend nicht genügend beachtet hat. Er gibt nämlich auf Grund elementaranalyti-

[1]) Es stand uns leider nur eine ziemlich geringe Ölmenge zur Verfügung; wir mußten deshalb bei chemischen Eingriffen — die große Sensibilität des Öles stets vor Auge haltend — mit größter Vorsicht vorgehen. Eben deswegen wurde auf die Fraktionierung großes Gewicht gelegt.

scher Befunde, die er bei einzelnen Fraktionen erhielt, empirische Formeln an (so z. B. die der „ätherartigen Verbindung"). Die fraglichen Fraktionen stellten jedoch durchaus keine einheitliche Substanzen dar, sondern es handelte sich ausnahmslos um Gemische, worauf man übrigens schon aus den recht beträchtlichen Siedeintervallen hätte schließen können. Es wurden aber durch Gerő auch die Trennungsmöglichkeiten einzelner Bestandteile mittels Rektifizierung nicht genügend ausgenützt, was aus Tab. 1 ganz klar ersichtlich ist. Auf der linken Seite finden wir die durch Gerő gefundene elementare Zusammensetzung nebst den Siedetemperaturen der gewonnenen Fraktionen, auf der rechten Seite unsere diesbezüglichen Ergebnisse. In der letzten Spalte geben wir „berechnete" Siedetemperaturen für 20 mm Druck an, damit ein annähernder Vergleich der beiderseits gewonnenen Resultate möglich sei.

Tabelle 1

Gerő				Bruckner u. Széki				
Siedeintervall C°	Druck Hg mm	C %	H %	Siedeintervall C°	Druck Hg mm	C %	H %	Auf 20 mm ber. Siedeintervall
144	20	79,45	10,7	62,5	23	87,93	11,98	60
150	20	79,62	10,7	65—71	23	86,53	11,43	61—67
155	20	79,97	10,8	97—110	23	79,60	10,86	93—106
157—159	20	80,02	11,99	110—125	23	78,65	10,91	116—126
160—163	20	81,63	10,98	127—135	21,5	79,90	11,10	125—132
163—165	20	83,63	11,5	135—141	21,5	82,64	11,53	132—139
174—176	20	74,16	9,22	143—144	21,5	85,16	11,71	141—142
				145—150	21,5	85,39	11,63	143—148
				151,5<	21,5	83,01	11,34	149,5<
				82—83	1	85,05	11,49	119—123
				93—95,5	0,5	80,10	11,14	131—134
				98—105	0,5	77,76	10,65	136—143
				109—110	0,5	77,10	10,48	147—148
				110—113	0,5	75,91	10,26	148—151
				113—116,5	0,5	Asaron		151—154
				122—126	1	Asaron		160—164
				128—(155)	1	Asaryl-aldehyd		166—(193)

Wenn man auch annehmen würde, daß die Umrechnung der beobachteten Siedetemperatur auf einen anderen Druck

— in unserem Falle auf 20 mm — mit praktisch genügender Genauigkeit geschehen könne (was aber sicherlich nicht zutrifft), so darf man doch selbstverständlich nicht erwarten, daß die elementare Zusammensetzung der bei gleichen Siedetemperaturen gewonnenen Fraktionen ein und dieselbe sein wird. Aus dem tabellarischen Vergleich der von Gerő und von uns gewonnenen Resultate ist es jedoch ohne weiteres ersichtlich, daß Fraktionen, die von Gerő als durch Destillation nicht mehr trennbare einheitliche Substanzen bzw. Gemische bezeichnet wurden, durch Rektifikation noch weitgehend zu trennen waren. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die am tiefsten siedenden Fraktionen seiner Beobachtung ganz entgingen.

Zahlreiche Versuche lehrten uns, die Fraktionierung des Öles am zweckmäßigsten folgendermaßen zu leiten: Es wurde das Öl — stets langsam destillierend — in fünf Hauptfraktionen (I—V) zerlegt, und zwar so, daß Fraktion I bei 23 mm Druck, Fraktionen II—V aber bei 1 mm Druck gewonnen wurden. Näheres über die fünf Hauptfraktionen ist in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Zeichen der Fraktion	Druck Hg mm	Siedeintervall C°	Menge %	Zeichen der Fraktion	Druck Hg mm	Siedeintervall C°	Menge %
I	23	93—97	2,6	IV	1	122—126	15,1
II	1	90—101	30,9	V	1	128—(155)	8,6
III	1	112—120	34,3	Rückstand	—	—	8,5

Wir wollen nun die gewonnenen fünf Hauptfraktionen eingehender besprechen.

I. Hauptfraktion. Destillierte bei 23 mm Druck zwischen 93 und 97° C über. Es ist ein farbloses, sehr stark (beinahe stechend) terpentinartig riechendes Öl, das stark ausgeprägten ungesättigten Charakter besitzt und eine schwach positive Esterreaktion aufweist. Von den übrigen Hauptfraktionen unterscheidet es sich in seiner negativen Methoxylreaktion. Es wurde durch wiederholtes Fraktionieren bei 23 mm in 3 Teile zerlegt, deren Daten in Tab. 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3

Zeichen d. Fraktion	Siedetemp. C°	C %	H %	Esterreaktion	CH_3O	Menge % von „Rohöl“	Menge % von Fr. I
I, 1	62,5	87,93	11,98	–	—	0,8	30,0
I, 2	65—70	86,53 [1])	11,43	+	—	0,3	13,3
I, 3	110 <	77,78	10,71	+	—	0,6	21,7
Rückstand	—	—	—	–	—	0,9	35,3

I, 1: 3,489 mg Subst.: 11,249 mg CO_2, 3,736 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,15 H 11,85

Gef. „ 87,93 „ 11,98

I, 2: 3,358, 3,406 mg Subst.: 10,655, 12,702 mg CO_2, 3,406, 4,004 mg H_2O.

Gef. C 86,54, 86,52 H 11,35, 11,52

I, 3: 5,848, 3,984 mg Subst.: 16,658, 11,378 mg CO_2, 5,540, 3,855 mg H_2O.

Gef. C 77,68, 77,89 H 10,60, 10,83

Die Ergebnisse der Elementaranalyse beweisen, daß es sich bei der I. Hauptfraktion um ein Gemisch handelt, in welchem als niedrigst siedender Bestandteil ein Kohlenwasserstoff dominiert. Dieser Kohlenwasserstoff, der durch Rektifizierung leicht zu isolieren ist (I, 1), gehört in die Gruppe der Terpene ($C_{10}H_{16}$). Er ist ungesättigt, addiert sehr leicht Brom, jedoch ohne Bildung eines krystallinischen Bromderivats. Der reine Kohlenwasserstoff ist gegen Luftsauerstoff und erhöhte Temperatur ziemlich empfindlich; er konnte in einem, bei gewöhnlichem Druck destilliertem Öle nicht mehr aufgefunden werden. Seine nähere Identifizierung konnte wegen seiner geringen Menge (wir konnten insgesamt nur 0,9 g reine Substanz gewinnen) nicht durchgeführt werden. Seine Dichte können wir auch nur annähernd angeben; sie betrug, im Capillarpyknometer von 0,12 ccm Innenraum gemessen, 0,91, scheint also ziemlich hoch zu sein. Wir werden bestrebt sein, den Kohlenwasserstoff aus frischem Öl in größerer Menge zu isolieren und ihn vollständig zu identifizieren.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß Gerő die Anwesenheit von l-Pinen in dem durch Petersen untersuchten Öl für fraglich hält und der Ansicht ist, daß die experimentellen Befunde von Petersen auf Terpinen schließen lassen. Ohne

[1]) Bei parallelen Analysen sind (so hier, wie auch in den weiteren Tabellen) die Mittelwerte angeführt.

auf weitere Einzelheiten einzugehen, stellen wir fest, daß die Versuchsergebnisse von Petersen zwar keinesfalls sicher auf l-Pinen schließen lassen und die Anwesenheit dessen sogar tatsächlich als fraglich erscheint[1]), doch ebensowenig — ja vielleicht noch weniger — die Anwesenheit von Terpinen[2]) zu beweisen fähig sind. — Sicher kann nur behauptet werden, daß so das deutsche, wie auch das Siebenbürger Haselwurzöl als niedrigst siedenden Bestandteil ein Terpen $C_{10}H_{16}$ enthalten.

Fraktion I, 2 steht in ihrer Zusammensetzung dem Kohlenwasserstoff ganz nahe. Es handelt sich hier um ein Gemisch, das vorwiegend Terpen enthält, nebst kleinen Beimengungen eines Esters, wie dies die analytischen Befunde zeigen. Fraktion I, 3 ist ein ähnliches Gemisch, jedoch überwiegen hier Bestandteile der II. Hauptfraktion; dies wird sowohl durch die Analysen, wie durch die stark angestiegene Siedetemperatur angedeutet. Wir kehren auf beide Fraktionen noch bei der Behandlung der II. Hauptfraktion zurück.

II. Hauptfraktion. Sie destillierte bei 1 mm Druck zwischen 90 und 101° C über und erscheint als schwach grünliches, sehr angenehm riechendes Öl. Durch wiederholte Rektifizierung wurde es in vier Fraktionen zerlegt, wobei die ersten drei (II, 1, II, 2 und II, 3) bei 23 mm Druck, die vierte (II, 4) bei 1 mm Druck destilliert wurde; letztere wurde nochmals rektifiziert und erst die so gewonnene Mittelfraktion (II, 4′) der Elementaranalyse unterworfen. Wissenswertes über diese Fraktionen finden wir in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Zeich. der Fraktion	Siedeintervall C°	Druck Hg mm	C %	H %	Verseifungszahl	CH_3O	Br-Additionsfähigk.	Menge % von „Rohöl"	Menge % von Fr. II
II, 1	97—110	23	79,60	10,86	+	+	+	1,3	4,4
II, 2	110—125	23	78,67	10,91	133,0	+	+	13,8	45,6
II, 3	138—143	23	83,53	11,41	48,1	+	+ + +	8,0	26,5
(II, 4)	(93,5)	(2)	85,05	11,49	6,6	+	+ + +	(5,8)	(19,1)
II, 4′	82—83	1						4,2	13,8

[1]) Vgl. hierzu Wallach, Ann. Chem. **245**, 251 (1887); **253**, 251 (1889); **264**, 8 (1891); **356**, 228 (1907); Ahlström u. Aschan, Ber. **39**, 1445 (1906); Lynn, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 361 (1919); Agnew u. Croad, Bericht v. Schimmel & Co. Oktober **1912**, 99.

[2]) Vgl. hierzu Wallach, Ann. Chem. **238**, 107 (1886); **239**, 35 (1886).

II, 1: 3,139 mg Subst.: 9,162 mg CO_2, 3,046 mg H_2O.

Gef. C 79,60 H 10,86

II, 2: 3,681, 4,122 mg Subst.: 10,639, 11,867 mg CO_2, 3,590, 4,020 mg H_2O.

Gef. C 78,82, 78,52 H 10,91, 10,91

0,2472 g Subst. verbrauchten 5,88 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 133,0 mg KOH/1 g

II, 3: 4,003, 3,650 mg Subst.: 12,271, 11,168 mg CO_2, 4,110, 3,700 mg H_2O.

Gef. C 83,60, 83,45 H 11,49, 11,34

0,3052 g Subst. verbrauchten 2,63 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 48,1 mg KOH/1 g

II, 4′: 4,994, 4,007 mg Subst.: 15,565, 12,507 mg CO_2, 5,110, 4,132 mg H_2O.

Gef. C 84,98, 85,13 H 11,45 11,54

0,2356 g Subst. verbrauchten 0,28 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 6,6 mg KOH/1 g

Die II. Hauptfraktion enthält also einen Ester, der sich bei wiederholtem Fraktionieren in den niedrigst siedenden Fraktionen (II, 1 und II, 2) ansammelt. Die starke Steigerung des Kohlenstoff- und Wasserstoffwertes in den folgenden Fraktionen (II, 3 und II, 4′) läßt auf die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes schließen. Da die Methoxylreaktionen zwar ausgeprägt positiv aber sehr schwach ausfielen, durften wir vermuten, daß sie nur von einer in sehr geringer Menge anwesender Substanz herrühren. Mit Hilfe qualitativer Versuche konnte auch festgestellt werden, daß die Bromadditionsfähigkeit von II, 1 und II, 2 viel geringer ist, als die von II, 3 und II, 4′; daraus kann man mit gewisser Bestimmtheit schließen, daß der Ester gesättigten, der Kohlenwasserstoff aber ungesättigten Charakter besitzt.

Wir wollen nun zuerst die Identifizierung und Isolierung des Esters besprechen. Fraktionen II, 1 und II, 2 stehen in ihrer Zusammensetzung und Reaktionen einander ganz nahe und ihr Estergehalt gestaltete sich auch ungefähr gleich hoch. Die große Siedepunktsdifferenz, die trotz sehr ähnlicher Zusammensetzung zwischen den zwei Fraktionen vorliegt, kann ihre Erklärung darin finden, daß Fraktion II, 1 neben dem Ester vorwiegend den niedriger siedenden Terpenkohlenwasser-

stoff der I. Hauptfraktion als Beimengung enthält, während in Fraktion II, 2 der Ester mit einem höher siedenden Kohlenwasserstoff (Sesquiterpen; vgl. weiter unten) gemischt erscheint. Die fast gleiche Elementarzusammensetzung wäre der gleichen prozentualen Zusammensetzung der beiden Kohlenwasserstoffe zuzuschreiben. — Die Isolierung des Esters erfolgte nun durch Aufarbeitung der vereinigten Fraktionen II, 1 und II, 2 (ferner auch II, 3′, 1 und II, 3′, 2; vgl. weiter unten). Das Gemisch wurde zunächst viermal bei 2 mm Druck langsam rektifiziert, wobei zur nächsten Operation immer die sorgfältig getrennte Mittelfraktion herangezogen wurde. Wir gelangten so zu einem Öl (II, α), das bei 65° C / 2 mm destillierte und — wenn auch in viel geringerem Maße, als II, 1 und II, 2 — noch immer Bestandteile ungesättigten Charakters und eine methoxylhaltige Substanz enthielt (vgl. Tab. 5). In dieser Fraktion erfolgte zunächst die Identifizierung des Esters. Durch Verseifung wurden aus ihr l-Borneol und Essigsäure gewonnen und der Ester somit als l-Bornylacetat erkannt.

10 g Öl (II, α) wurden mit 40 ccm 7 prozent. alkoholischer Kalilauge 7 Stunden am Wasserbade rückfließend gekocht und das Reaktionsgemisch nach 12 stündigem Stehen in 100 ccm Wasser gegossen. Der ätherische Auszug der wäßrig-alkoholischen Ölemulsion wurde mit Wasser durchgewaschen und nachher mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers blieb ein Öl zurück, das schon in der Wärme eine reichliche Krystallausscheidung zeigte. Nach mehrstündigem Stehen in Kältegemisch wurde das Öl durch ein gekühltes Glasfilter abgesaugt und die Krystalle mit gekühltem Ligroin vom anhaftenden Öl befreit. Man gewann so 2,5 g schneeweiße Krystalle (Schmp. 205° C), die aus Ligroin umgelöst wurden. Schmelzpunkt der reinen Substanz 206° C; eine Mischprobe mit einem Kahlbaumschen l-Borneol (Schmp. 206°) ergab keine Depression.

5,341 mg Subst.: 15.240 mg CO_2, 5,580 mg H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber. C 77,85	H 10,77
	Gef. „ 77,82	„ 10,69

$[\alpha]_D^{24} = -36{,}08°; -36{,}29°$, in absolutem Alkohol (c = 9,4230 g/100 ccm).[1])

Die beim Ausäthern abgetrennte wäßrige Lösung zeigte beim Ansäuern — auch nach starkem Einengen — keine Krystallausscheidung. Der Säurebestandteil des Esters ist also wasserlöslich. Wenn wir die

[1]) Vgl. Beckmann, Ann. Chem. 250, 353 (1888) und Beilstein, Handbuch 4. A. Bd. VI, S. 76 und Erg.-Bd. VI, S. 48.

mit Schwefelsäure angesäuerte wäßrige Lösung einer Wasserdampfdestillation unterwerfen, gelangen wir zu einem stark sauer reagierendem wäßrigen Kondensat, in welchem Essigsäure nachgewiesen werden kann. Der exakte Nachweis der Essigsäure, als Säurebestandteil des l-Bornylesters, wurde aus der noch reineren Fraktion II, β (vgl. unten) erbracht, und zwar wie folgt:

1 g Öl (II, β) wurde mit 20 ccm 7prozent. methanolischer (acetonfrei, reinst) Kalilauge am Wasserbade 6 Stunden rückfließend gekocht, das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser versetzt und die Hauptmenge des Methanols im schwachen Luftstrom abdestilliert. Das alkalische Reaktionsgemisch wurde nun der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um Reste des unverseiften und unverseifbaren Öles hinüberzutreiben. Nach Erscheinen eines vollkommen ölfreien, aus reinem Wasser bestehenden Kondensates wurde der Vorgang unterbrochen, der Kolbeninhalt mit 10prozent. Schwefelsäure angesäuert, die Vorlage gewechselt und die Wasserdampfdestillation fortgesetzt. Nun erscheint als Kondensat eine schwach aromatisch, sauer riechende und reagierende wäßrige Lösung. Nachdem etwa 250 ccm Wasser überdestilliert waren, verschwand allmählich die saure Reaktion des Destillates. Man versetzt die ersten 150 ccm des Destillates — nach vorheriger Bestimmung ihrer Acidität — mit einer 0,1 n halogenfreien Sodalösung, und zwar in dem Maße, daß die Lösung etwas Essigsäure im Überschuß enthält. Nun wird die ganz schwach saure Lösung eingedampft und aus der alkoholischen (frisch über K_2CO_3 destilliert!) Lösung des trockenen Rückstandes mittels alkoholischer Silbernitratlösung Silberacetat ausgefällt. Der mit Alkohol gründlich durchwaschene, schneeweiße Niederschlag lieferte nach dem Trocknen im Vakuum folgende Analysenwerte (gewonnene Substanzmenge 0,3 g):

9,623, 7,701 mg Subst.: 5,143, 4,103 mg CO_2, 1,793, 1,383 mg H_2O.

$C_2H_3O_2Ag$	Ber. C 14,38	H 1,83	
	Gef. „ 14,58, 14,53	„ 2,08, 2,03	

Ein Blindversuch mit derselben methanolischen Kalilauge fiel negativ aus; das nach dem Ansäuern gewonnene Wasserdampfdestillat reagierte vollkommen neutral.

Um aus Fraktion II, α das reine l-Bornylacetat zu isolieren, müssen wir uns stets vor Auge halten, daß dieses der einzige gesättigte Bestandteil der Fraktion ist, während die übrigen alle (wie wir weiter unten sehen werden) ungesättigten Charakter besitzen. Läßt man die Fraktion längere Zeit an der Luft stehen, so fällt ein großer Teil der ungesättigten Bestandteile einer Oxydation bzw. Verharzung anheim.[1]) Durch

[1]) Die Verharzung wird äußerlich durch das starke Steigen der Viskosität und Vertiefung der Farbe angedeutet.

Fraktionierung des so gewonnenen Öles (II, α') konnten nun unter anderen solche Fraktionen gewonnen werden, die in ihrer elementaren Zusammensetzung und Verseifungszahlen den theoretischen Werten des l-Bornylacetats schon ziemlich nahe stehen, worüber Tabelle 5 und 6 näher Auskunft geben. (Die durch wiederholte Fraktionierung der Fraktion II, α', 1 gewonnenen Fraktionen wurden mit II, β, 1, II, β, 2 und III, β, 3 bezeichnet).

Tabelle 5

Zeichen der Fraktion	Siedepunkt C°	C %	H %	Esterzahl	CH_3O
II, α	—	76,24	10,40	+++	+
II, α', 1	46—46,5	75,51	10,26	181,6	+
II, α', 2	46,5—47	74,61	10,49	206,1	+

Tabelle 6

Zeichen der Fraktion	Siedepunkt C°	C %	H %	Esterzahl	CH_3O	Dichte
II, β, 1	100—110	77,85	10,62	125,5	+	0,9425
II, β, 2	111,5—113	75,35	10,59	183,5	+	0,9760
II, β, 3	113,6—114,4	74,92	10,48	215,5	2,28	0,9829

II, α: 5,001 mg Subst.: 13,980 mg CO_2, 4,650 mg H_2O.

Gef. C 76,24 H 10,40

II, α', 1: 4,653, 4,422 mg Subst.: 12,863, 12,260 mg CO_2, 4,200, 4,120 mg H_2O.

Gef. C 75,40, 75,62 H 10,10, 10,43

0,2799 g Subst. verbrauchten 9,06 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 181,6 mg KOH/1 g

II, α', 2: 4,495 mg Subst.: 12,297 mg CO_2, 4,213 mg H_2O.

Gef. C 74,61 H 10,49

0,1599 g Subst. verbrauchten 5,88 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 206,1 mg KOH/1 g

II, β, 1: 5,876, 5,446 mg Subst.: 16,780, 15,542 mg CO_2, 5,513, 5,230 mg H_2O.

Gef. C 77,88, 77,83 H 10,50, 10,75

0,1592, 0,1606 g Subst. verbrauchten 3,55, 360 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 125,2, 125,7 mg KOH/1 g

II, β, 2: 4,592, 4,505 mg Subst.: 12,673, 12,460 mg CO_2, 4,314, 4,300 mg H_2O.

Gef. C 75,27, 75,43 H 10,51, 10,68

0,1578, 0,1664 g Subst. verbrauchten 5,16, 5,44 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 183,4. 183,5 mg KOH/1 g

II, β, 3: 4,588, 4,032 mg Subst.: 12,615, 11,068 mg CO_2, 4,343, 3,738 mg H_2O.

Gef. C 74,99, 74,86 H 10,59, 10,37

0,1544, 0,1534 g Subst. verbrauchten 5,93, 5,87 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 215,3, 215,6 mg KOH/1 g

3,740, 3,732 mg Subst.: 0,642, 0,648 mg AgJ.

Gef. CH_3O 2,27, 2,29

Wir konnten aus diesen Daten herauslesen, daß die Isolierung des l-Bornylacetats durch fraktionierte Destillation wohl möglich wäre, wenn die Rektifikationen der Fraktionen mit maximaler Verseifungszahl öfter wiederholt würden. Leider konnten wir diesen Weg nicht einschlagen, da die vorhandene Substanzmenge viel zu klein war. Deshalb wurde die Reinigung des Esters mit einer vorsichtigen oxydativen Einwirkung versucht. Reines Bornylacetat ist nämlich in acetonischer Lösung gegenüber Kaliumpermanganat ziemlich widerstandsfähig, während die ungesättigten Verbindungen unter denselben Bedingungen leicht oxydiert werden. Wie unser unten angeführter Versuch beweist, gelangten wir auf diese Weise tatsächlich zum Ziel.

Die Fraktionen II, β, 1, II, β, 2 und II, β, 3 wurden wieder vereinigt (II, β) und in der 20fachen Menge permanganatbeständigem Acetons gelöst. In die Lösung wurde allmählich soviel gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen, bis die violette Farbe der Lösung auch nach gelindem Erwärmen nicht mehr verschwand. Nach Entfärbung des überschüssigem Kaliumpermanganats mit 1—2 Tropfen einer 30prozent. Wasserstoffperoxyd-Lösung wurde filtriert und das Aceton verjagt. Das zurückbleibende, etwas feuchte Öl wurde mit wenig Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers blieb ein Öl zurück, das bei 20 mm Druck destilliert einen bei 112° C siedenden Mittellauf gab, dessen Analyse die erwarteten Werte lieferte:

4,637 mg Subst.: 12,652 mg CO_2, 4,203 mg H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,47 H 10,23 Gef. C 73,90 H 10,19

d = 0,9840[1]) Sdp.$_{20}$ 112° C

[1]) Vgl. Kenyon, Pickard, Journ. Chem. Soc. London **107**, 51, 62 (1915).

Der isolierte Ester verhält sich vollkommen gesättigt und zeigt auch keine Methoxylreaktion. — (Obzwar l-Bornylacetat eine krystallinische Substanz ist — Schmp. 29° C —, konnten wir sie in festem Zustande nicht gewinnen; wie jedoch aus den Literaturangaben ersichtlich[1]), wird die Krystallisation sehr oft weitgehend verzögert, was wir auch selbst bei einem selbstbereiteten, chemisch reinen Präparat beobachten konnten).

Über die ungesättigten Verunreinigungen der Esterfraktion können wir uns näher unterrichten, wenn wir die auf diese Esterfraktion und auf die höher siedenden Fraktionen sich beziehenden analytischen Befunde genauer durchmustern, und uns diejenigen Bestandteile des Haselwurzöls vor Auge halten, die vor und nach dem l-Bornylacetat überdestillieren. Der vor dem Ester übergehende Bestandteil ist der Terpenkohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, die nach dem Ester siedenden Bestandteile sind: ein Sesquiterpen ($C_{15}H_{24}$) und Methyl-eugenol. Letzteres konnte durch die positiv ausfallende Methoxylreaktion nachgewiesen werden.[2]) Wenn wir nun bei irgendeiner Esterfraktion im Besitze der Analysenergebnisse sind, weiterhin die quantitative Elementarzusammensetzung der einzelnen Bestandteile kennen, können wir leicht die Frage beantworten, in welchen Mengenverhältnissen die einzelnen Bestandteile in der fraglichen Fraktion vorhanden sind, d. h. wir können die „komponentare" quantitative Zusammensetzung derjenigen Fraktion genau berechnen. Diese Berechnung würde eigentlich eine Überprüfung unserer qualitativen Befunde und der Richtigkeit der an die geknüpften Folgerungen ermöglichen. Wenn nämlich die berechnete quantitative Elementarzusammensetzung des Gemisches mit der gefundenen gut übereinstimmt, so kann man (die Möglichkeit von Isomeren und Polymeren außer Betracht lassend) bestimmt behaupten, daß die angegebenen Verbindungen, und nur diese, die Bestandteile des Gemisches sind.

Berechnet man z. B. bei Fraktion II, β, 3 aus der Verseifungszahl den prozentualen Gehalt an l-Bornylacetat, weiter-

---

[1]) Z. B.: Gildemeister u. Hoffmann a. a. O. I, 649.

[2]) Obwohl die Siedepunktsdifferenz zwischen l-Bornylacetat und Methyl-eugenol bei 21,5 mm Druck rund 27° C beträgt (113° C zu 140° C), konnten die zwei Bestandteile auch durch 10maliges Fraktionieren nicht vollständig getrennt werden!

hin aus dem Methoxylgehalt die prozentuale Menge des Methyleugenols, gibt der noch an 100 fehlende Betrag die Summe des Terpen- und Sesquiterpengehaltes an. Da aber die Elementarzusammensetzung der zwei Kohlenwasserstoffe ein und dieselbe ist, kann die elementare Zusammensetzung des Gemisches ohne weiteres berechnet werden. Wir gelangen auf diese Weise zu folgenden Daten: Gemisch II, β, 3 besteht aus 75,27% l-Bornylacetat, 6,60% Methyl-eugenol und 18,13% ($C_{10}H_{16} + C_{15}H_{24}$); berechnete Elementarzusammensetzung: C 76,39, H 10,39. Gef. C 74,92, H 10,48.

Wie ersichtlich, finden wir beim Kohlenstoffgehalt nur eine annähernde Übereinstimmung. Die Ursache ist jedoch nicht in der falschen Angabe der qualitativen Zusammensetzung zu suchen, sondern als Versuchsfehler zu betrachten. Die Fehlergrenzen der Methoxylbestimmungen sind zwar ganz eng[1]), doch kann dies nicht von der Bestimmung der Verseifungszahlen behauptet werden. Wegen der sehr kleinen Substanzmenge mußten wir uns nämlich mit einer Einwaage von 0,1—0,3 g begnügen und konnten deshalb nur mit 0,1 n Kalilauge arbeiten. Ester des Borneols gehören aber zu den quantitativen ziemlich schwer verseifbaren Estern[2]), so daß eine größere Konzentration der Verseifungslauge erforderlich wäre. Es ist also mit Recht anzunehmen, daß die angegebenen Verseifungszahlen etwas zu niedrig sind; ihre relative Gültigkeit kann selbstverständlich auch weiterhin aufrecht erhalten werden.

Die Zusammensetzung der Esterfraktion II, β, 3 kann auch ohne Kenntnis der Verseifungszahl ermittelt werden. Diese Berechnung stützt sich auf den Methoxylwert und den gefundenen Kohlenstoffgehalt. Eine Überprüfung kann jetzt durch den Vergleich des nach der „komponentaren" Zusammensetzung berechneten und des gefundenen Wasserstoffgehaltes geliefert werden. Wir finden so folgende Werte: Das Gemisch II, β, 3 besteht aus 83,41% l-Bornylacetat, 6,60% Methyl-eugenol und 9,99% ($C_{10}H_{16} + C_{15}H_{24}$). Berechnete Elementarzusammensetzung: C 74,94, H 10,29. Gef. C 74,92,

---

[1]) Es wurde die Preglsche Mikromethoxylbestimmung, die — wie aus der Literatur bekannt (vgl. z. B.: G. M. Ware, Mikrochemie VIII, S. 352) — der Regel nach zu niedrige Resultate liefert, etwas modifiziert und zugleich die Frage der Einwaage flüssiger Substanzen gelöst. Eine ausführlichere Mitteilung soll demnächst in der „Mikrochemie" erscheinen.

[2]) Deutsche Parf.-Ztg. **10**, 189 (1924); Gildemeister u. Hoffmann a. a. O. I, S. 722.

H 10,48. Wie ersichtlich, ist bei den Wasserstoffwerten eine gute Übereinstimmung zu finden.

In ganz analoger Weise konnte auch die Zusammensetzung der Fraktionen I, 2 und I, 3 ermittelt werden. Wir haben die Ergebnisse in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Zeichen der Fraktion	$C_{10}H_{16}$ %	Ester %	Ber.		Gef.	
			C %	H %	C %	H %
I, 2	88,98	12,02	86,53	11,43	86,53	11,66
I, 3	29,46	70,54	77,79	10,71	77,78	10,71

Wir wollen nun Fraktion II, 4 bzw. II, 4′ etwas näher besprechen. Die davor stehende Fraktion II, 3 wird nämlich sehr leicht verständlich, wenn wir II, 4′ näher kennengelernt haben. — Der hohe Kohlen- und Wasserstoffgehalt läßt schon vermuten, daß wir es bei Fraktion II, 4′ mit einem Kohlenwasserstoff zu tun haben. Der geringe Sauerstoffgehalt (4,46 %) kann auf sauerstoffhaltige Beimengungen zurückgeführt werden, was der qualitative Nachweis von Methoxylgruppen und des Estergehaltes rechtfertigt. Der Siedepunkt und die Elementarzusammensetzung läßt darauf schließen, daß es sich hier um einen Kohlenwasserstoff der Sesquiterpenreihe ($C_{15}H_{24}$, C 88,15, H 11,85) handelt.

Die Isolierung des reinen Kohlenwasserstoffes war eine ziemlich schwierige Aufgabe, da im Wasserstrahlvakuum — wegen der hier schon stattfindenden Zersetzung — nicht mehr gearbeitet werden konnte, geschweige denn bei gewöhnlichem Druck. Bei der Rektifizierung im Vakuum von 2 — 0,5 mm gelangten wir aber zu einem praktisch konstant siedendem Gemisch, das durch fraktionierte Destillation nicht mehr in seine Bestandteile zerlegt werden konnte. — Wir finden diese Verhältnisse in Tab. 8 veranschaulicht. Zwischen den angeführten Fraktionen besteht folgender Zusammenhang: Fraktionen II, 3′, 3, II, 3′, 4 und II, 4′ wurden vereinigt und aus dem Gemisch — bei langsam geleiteter Destillation eine Mittelfraktion (II, 4′, α) aufgefangen. Aus II, 4′, α wurde durch wiederholtes Fraktionieren — als Mittellauf — II, 4′, α, 1 angesammelt.

Tabelle 8

Zeichen der Fraktion	Druck Hg mm	Siedep. C °	C %	H %	Ester	CH_3O
II, 3′, 3	21,5	143—144	85,16	11,71	+	+
II, 3′, 4	21,5	145—150	85,39	11,63	+	+
II, 4′	1	82—83	85,05	11,49	+	+
II, 4′, α	0,5	70—71	85,26	11,43	+	+
II, 4′, α, 1	0,5	70—71	85,13	11,35	+	+

II, 4′, α: 3,925 mg Subst.: 12,270 mg CO_2, 4,01 mg H_2O.

Gef. C 85,26 H 11,43

II, 4′ α, 1: 3,579, 3,641 mg Subst.: 11,185, 11,268 mg CO_2, 3,595, 3700 mg H_2O.

Gef. C 85,23, 85,03 H 11,24, 11,46

(Angaben über II, 3′, 3 und II, 3′, 4 siehe S. 128).

Es mußte nun die weitere Reinigung der Sesquiterpenfraktion mit chemischen Eingriffen versucht werden. Wir dachten zuerst an die Entfernung des Esters und behandelten deshalb das Öl mit alkoholischer Kalilauge. Das, nach dieser Behandlung zurückgewonnene Öl, lieferte nach zweimaliger Rektifizierung einen Mittellauf (Sdp. 69—70° C, 0,5 mm), der 85,40% C und 11,33% H enthielt.

10 g Öl (II, 4′, α, 1) wurden mit 40 ccm 6 prozent. alkoholischer Kalilauge am Wasserbade $^5/_4$ Stunden rückfließend gekocht. Das grünliche Öl löst sich in alkoholischer Kalilauge nur in der Wärme vollständig auf und die Farbe der Lösung geht allmählich in dunkel-rötlichbraun über. Das Reaktionsgemisch wurde, nach Erkalten, in 50 ccm 7 prozent. Salzsäure gegossen. Nun bereitete man einen ätherischen Auszug, der mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und danach mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Das nach dem Verjagen des Äthers gewonnene Öl wurde im Vakuum (0,5 mm Druck) zweimal rektifiziert. Der zum zweitenmal gewonnene Mittellauf (Sdp. 69—70° C, 0,5 mm) lieferte folgende Analysenergebnisse.

3,077 mg Subst.: 9,635 mg CO_2, 3,115 mg H_2O.

Gef. C 85,40 H 11,33

Der Kohlenstoffgehalt zeigt also nur eine ganz unwesentliche Erhöhung. Die Ursache dessen ist darin zu finden, daß das Öl jetzt durch l-Borneol verunreinigt ist, das wegen seiner hohen Tension größtenteils mitdestilliert und sich im Kondensat vollständig auflöst. Die Verseifung muß also durch

die Entziehung des bei der Verseifung entstandenen l-Borneols ergänzt werden.

13 g Öl (II, 4′, β) wurden mit 60 ccm alkoholischer Kalilauge — wie üblich — verseift (6 Stunden Wasserbad) und das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols im Luftstrom abdestilliert wurde, unterwarf man das wäßrige Gemisch der Wasserdampfdestillation. Nach 15 Minuten wurde diese unterbrochen; es destillierten dabei ungefähr 100 ccm eines wäßrigen Kondensates über, welches die Hauptmengen des bei der Verseifung entstandenen Borneols und wenig Öl enthielt. Nun wurde der Kolbenrückstand ausgeäthert und die ätherische Lösung — nach entsprechendem Waschen und Trocknen — eingedampft. Das zurückbleibende Öl (10 g) wurde in einem Weithalskolben von 50 ccm Inhalt in Kohlensäurestrom bei 0,2 mm Druck am Rückflußkühler in ganz schwachem Sieden gehalten. Der Borneol sublimiert allmählich in das Kühlrohr und nach Verlauf von ungefähr 1 Stunde ist keine Vermehrung desselben mehr zu bemerken. Nun wurde das Öl bei 0,2 mm Druck zweimal nacheinander fraktioniert, wobei noch immer deutliche Spuren des Borneols beobachtet werden konnten, zum Zeichen dessen, daß die Entziehung des Borneols vollständig nicht durchführbar ist.

Nach Entziehung des Borneols aus dem der Verseifung unterworfenen Öl wurden bei der zweiten Rektifikation Fraktionen gewonnen, die in Tab. 9 angeführt sind.

Tabelle 9

Zeichen der Fraktion	Siedep. C°	Druck Hg mm	C %	H %
II, 4′, γ, 1	69—70,5	0,5	85,75	11,39
II, 4′, γ, 2	71—71,5	0,5	85,68	11,48

Tabelle 10

Zeichen der Fraktion	Siedep. C°	Druck Hg mm	C %	H %	CH_3O	Dichte 15° C
II, 4′, δ	70—72	0,5	85,69	11,35	3,18	0,9418
II, 4′, δ'	—	—	85,63	11,47	+	—

Durch wiederholte, sehr langsame Destillation wurde II, 4′, γ, 1 in eine Fraktion (II, 4′, δ) und einen Kolbenrückstand (II, 4′, δ') zerlegt. Rückstand und Destillat zeigen die gleiche Zusammensetzung (vgl. Tab. 10) und überhaupt keine Abweichung von der Zusammensetzung der Fraktionen II, 4′, γ, 1 und II, 4′, γ, 2, die auch untereinander ganz gleich sind.

II, 4′, γ, 1: 3,624 mg Subst.: 11,395 mg CO_2, 3,69 mg H_2O.
Gef. C 85,75 H 11,39

II, 4′ γ, 2: 3,557, 3,908 mg Subst.: 11,153, 12,302 mg CO_2, 3,625, 4,400 mg H_2O.
Gef. C 85,52, 85,85 H 11,40, 11,57

II, 4′, δ: 3,843, 3,940 mg Subst.: 12,075, 12,384 mg CO_2, 3,898, 3,997 mg H_2O.
Gef. C 85,69, 85,69 H 11,35, 11,35

3,472 mg Subst.: 0,835 mg AgJ.
Gef. CH_3O 3,18

II, 4′, δ′: 3,692 mg Subst.: 11,592 mg CO_2, 3,784 mg H_2O.
Gef. C 85,63 H 11,47

All diese Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß die Isolierung des reinen Sesquiterpens auf diese Weise nicht zu erreichen ist. Man kann aus der positiven Methoxylreaktion des so erhaltenen Öles darauf schließen, daß — wenngleich die Entziehung des Borneols praktisch vollkommen gelingen sollte — die methoxylhaltige „Verunreinigung“ (wie später ersichtlich: vorwiegend Methyleugenol) größtenteils — von gewisser Verharzung absehend —, unverändert bleibt und im Hochvakuum durch Fraktionieren vom Sesquiterpen nicht zu trennen ist.

Wir versuchten auch zur Reinigung des Sesquiterpens die beobachtete geringe Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in Alkohol zu verwerten. Es wurde auf diese Weise ein Anteil des Öles in Lösung gebracht und folgende Analysenwerte gefunden: ungelöst gebliebenes Öl (II, ε) C 87,03, H 11,76; in Alkohol gelöstes Öl (II, ε′) C 84,35 H 11,28.

7 g Öl (II, 4′, δ) wurden im kleinen Scheidetrichter mit 7 ccm 96 prozent. Alkohol durchschüttelt und nach Trennung der zwei Schichten der Prozeß mit frischem Alkohol wiederholt. Aus den vereinigten alkoholischen Auszügen wurde der Alkohol verjagt und die vollkommene Befreiung des zurückbleibenden Öles (II, ε′) vom Lösungsmittel und Wasser im Hochvakuum (2 mm) und Kohlensäurestrom bei 60° C bewirkt. Das geschah auch mit dem in Alkohol ungelöst gebliebenen Anteil des Öles (II, ε).

II, ε: 4,575 mg Subst.: 14,600 mg CO_2, 4,81 mg H_2O.
Gef. C 87,03 H 11,76

II, ε′: 4,237, 5,623 mg Subst.: 13,110, 17,380 mg CO_2, 4,33, 5,59 mg H_2O.
Gef. C 84,39, 84,30 H 11,44, 11,12

Es kann kaum bezweifelt werden, daß die Wiederholung des fraktionierten Lösungsprozesses schließlich zum gewünschten Ziel führen würde. Ja es ist sogar dieser Weg als der idealste zu bezeichnen, weil ja keine energischen chemischen Eingriffe verwendet werden und der sensible Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff sicherlich weitgehend geschont, also wahrscheinlich ganz unverändert, bleibt. Leider konnten wir diesen Weg nicht weiter verfolgen, da die geringe Substanzmenge wiederum einmal unüberschreitbare Schranken zog. Der in Alkohol lösliche Anteil des Öles übertrifft nämlich in seiner Menge weitaus den unlöslichen Anteil, während wäßriger Alkohol dem Ziele nicht näher führte.

Wir gelangten schließlich mittels stärkerer (wäßrig) alkoholischer Kalilauge (10—12%) zum Ziel, und zwar so, daß der Prozeß zweimal wiederholt wurde. Die Daten des nach der ersten Behandlung gewonnenen Öles (II, η) finden wir in Tab. 11, die des nach der zweiten Einwirkung erhaltenen Öles (II, η') in Tab. 12 zusammengefaßt.

Tabelle 11

Zeichen der Fraktion	Siedep. C°	Druck Hg mm	C %	H %
II η	79	3	86,73	11,68

Tabelle 12

Zeichen der Fraktion	Siedepunkt C°	Druck Hg mm	C %	H %	Dichte 15° C
II η'	78	3	87,94	12,06	0,940

8 g Öl (II, 4′, δ) wurden mit der vierfachen Menge 10—12 prozent. alkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Wasserbade rückfließend gekocht und das Reaktionsgemisch, nach Erkalten, in verdünnte Salzsäure gegossen. Die ätherische Lösung des ausgeschiedenen Öles wurde gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde bei 3 mm Druck zweimal nacheinander fraktioniert und jedesmal ein sorgfältig abgesonderter Mittellauf isoliert.

II, η: 0,1981 g Subst.: 0,6300 g CO_2, 0,2068 g H_2O.

Gef. C 86,73 H 11,68

II, η': 0,1818 g Subst.: 0,5862 g CO_2, 0,1960 g H_2O.

$C_{15}H_{24}$	Ber. C 88,15	H 11,85
	Gef. „ 87,94	„ 12,06

Die starke alkoholische Kalilauge verursacht leider eine ziemlich weitgehende Verharzung, so daß der Prozeß mit großen Verlusten an Substanz verbunden ist. Daß übrigens die Isolierung des reinen Sesquiterpens auf diese Weise doch gelang, werden wir weiter unten zu erklären versuchen.

Mit der näheren Untersuchung des isolierten Kohlenwasserstoffes wollen wir uns später beschäftigen. Leider kosteten uns die zahlreichen Versuche (— außer den hier angeführten mußten wir auch sehr viel Versuche mit negativem Ergebnis verbuchen —) zu viel Material, so daß auch die physikalischen Eigenschaften des Sesquiterpen–Kohlenwasserstoffes einstweilen nur mit annähernder Genauigkeit angegeben werden können. So konnte z. B. die Dichte nur in einem rund 0,12 ccm einfassenden Capillarpyknometer gemessen werden, wobei die Fehlergrenze ungefähr $\pm$ 0,005—0,01 betrug. — Sehr charakteristisch ist der süßliche Geruch des Kohlenwasserstoffes, der sehr an gekochten unreifen Mais erinnert. Bei einiger Übung können das Terpen der I. Hauptfraktion, l-Bornylacetat und Sesquiterpen der II. Hauptfraktion ihrem Geruch nach sehr gut unterschieden werden.

Der Sesquiterpen–Kohlenwasserstoff besitzt, wie zu erwarten, ungesättigten Charakter und addiert Brom sehr energisch, ein krystallisiertes Bromderivat konnte jedoch — trotz vielfacher Variierung der Versuchsbedingungen — nicht gewonnen werden. Er ist überhaupt sehr sensibel; frisch gewonnen, in reinem Zustande, ist er ein fast farbloses, sehr schwach gelblich-grünliches, ziemlich leicht fließendes Öl, das schon nach 2—3-wöchigem Stehen eine teilweise Verharzung ganz deutlich erkennen läßt.[1]) — Nach seinem spezifischen Gewicht gehört er in die Reihe der tricyclischen Sesquiterpene[2]), und zwar in die Cedrengruppe.[3])

[1]) Eine Probe wurde in einer mit Kork verschlossenen Phiole aufbewahrt und zeigte nach 8 Monate langem Stehen eine Aufnahme von rund 6,3% Sauerstoff. (Gef. C 82,54, 82,55, H 11,03, 11,24).

[2]) L. Ruzicka, „Über Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe", Berlin 1928, S. 3. (A. Eucken, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Serie A, Bd. 19, H. 5.)

[3]) F. W. Semmler, Ber. 46, 1817 (1913); 47, 2557 (1914).

Wir wollen nun zur Fraktion II, 3 zurückkehren. (Vgl. Tab. 4). Wir können auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse feststellen, daß diese Fraktion ein Gemisch ist, welches aus l-Bornylacetat, Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff und Methyl-eugenol besteht. Dies kann durch erneuerte Fraktionierung, bei 21,5 mm Druck, bewiesen werden (vgl. Tab. 13).

Wie aus Tab. 13 ersichtlich, werden die Verseifungszahlen mit steigenden Siedepunkten allmählich niedriger, während die prozentualen Werte von Kohlenstoff und Wasserstoff bis zur letzten Fraktion anwachsen und nur bei dieser einen etwas kleineren Wert annehmen. Dies alles beweist, daß der niedrigst siedende Bestandteil des Gemisches l-Bornylacetat ist, worauf als nächst siedender Bestandteil der Kohlenwasserstoff der Sesquiterpenreihe, und schließlich — als höchst siedender Bestandteil — Methyl-eugenol (wahrscheinlich auch schon etwas Asaron) folgt. Das sehr langsame Ansteigen[1]) der Methoxylwerte läßt darauf schließen, daß der Gehalt an Methyl-eugenol von Fraktion II, 3′, 1 bis zur Fraktion II, 3′, 5, bzw. II, 3′, 3 nur sehr wenig wächst.

Tabelle 13

Zeichen der Fraktion	Druck Hg mm	Siede-intervall C°	C %	H %	Verseifungszahl	CH_3O %	Menge % von Fr. II, 3	Menge % von „Rohöl“
II, 3	23	138—143	83,53	11,41	48,1	+	—	8,0
II, 3′, 1	21,5	127,5—135	79,90	11,10	137,5	2,19	15,6	1,3
II, 3′, 2	21,5	135,5—141	82,64	11,53	74,4	2,73	24,4	1,9
II, 3′, 3	21,5	143—144	85,16	11,71	27,7	2,94	25,0	2,0
II, 3′, 4	21,5	145—150	85,39	11,63	—	2,47	14,4	1,2
II, 3′, 5	21,5	151,5	83,01	11,34	—	2,60	5,5	0,4

[1]) Das Sinken der Methoxylwerte von II, 3′, 4 und II, 3′, 5 ist darauf zurückzuführen, daß die Methoxylbestimmungen — aus technischen Gründen (vgl. Fußnote 1 auf S. 120) — nur mit schon etwas länger gestandenen, Zeichen der begonnenen Verharzung schon deutlich zeigenden, Fraktionen durchgeführt wurden; durch ihren größten Gehalt an ungesättigten Verbindungen (und besonders Sesquiterpen) ragen aber eben die genannten Fraktionen hervor, es muß also bei ihnen das größte Verharzungsvermögen angenommen werden. Bei II, 3′, 5 konnte übrigens schon während des Fraktionierens eine teilweise Zersetzung beobachtet werden.

II, 3′, 1: 4,147, 4,418 mg Subst.: 12,161, 12,933 mg CO_2, 4,120, 4,375 mg H_2O

Gef. C 79,97, 79,84 H 11,12, 11,08

0,2796, 0,2811 g Subst. verbrauchten 6,9, 7,0 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 135,3, 139,7 mg KOH/1 g.

4,881, 4,956 mg Subst.: 0,802, 0,717 mg AgJ.

Gef. CH_3O 2,17, 2,21

II, 3′, 2: 3,737, 3,408 mg Subst.: 11,330, 10,320 mg CO_2, 3,863, 3,500 mg H_2O.

Gef. C 82,69, 82,59 H 11,57, 11,49

0,2376, 0,2737 g Subst. verbrauchten 3,23, 3,55 ccm 0,1 n-KOH.

Verseifungszahl: 76,0, 72,8 mg KOH/1 g.

4,576 mg Subst.: 0,945 mg AgJ.

Gef. CH_3O 2,73

II, 3′, 3: 3,887, 4,310 mg Subst.: 12,151, 13,443 mg CO_2, 4,062, 4,519 mg H_2O.

Gef. C 85,26, 85,08 H 11,69, 11,73

0,2858 g Subst. verbrauchten 1,41 ccm 0,1 n KOH.

Verseifungszahl: 27,66 mg KOH/1 g

5,208 mg Subst.: 1,160 mg AgJ.

Gef. CH_3O 2,94

II, 3′, 4: 4,877, 4,020 mg Subst.: 15,257, 12,598 mg CO_2, 5,085, 4,162 mg H_2O.

Gef. C 85,32, 85,47 H 11,67, 11,59

6,746, 4,177 mg Subst.: 1,277, 0,768 mg AgJ.

Gef. CH_3O 2,50, 2,43

II, 3′, 5: 4,750, 4,624 mg Subst.: 14,474, 14,055 mg CO_2, 4,840, 4,656 mg H_2O.

Gef. C 83,11, 82,90 H 11,40, 11,27

4,358 mg Subst.: 0,856 mg AgJ.

Gef. CH_3O 2,60

Die Berechnung der „komponentaren" quantitativen Zusammensetzung kann hier aus zwei Gründen nicht durchgeführt werden. Erstens fehlen uns verläßliche Methoxylwerte dazu (wir kennen übrigens auch das Mengenverhältnis zwischen Methyl-eugenol und Asaron nicht) und zweitens, ist in den Fraktionen — in geringer Menge zwar — ein bisher unbekannter, farbiger Bestandteil vorhanden.[1])

[1]) Näheres vgl. bei Hauptfraktion III.

Die Fraktionen sind sämtlich stark ungesättigt, ihr Geruch steht dem Geruch des Sesquiterpen–Kohlenwasserstoffes sehr nahe, den sie ja als Hauptbestandteil enthalten. In frischem Zustande ist ihre Farbe (mit Ausnahme der bedeutend tiefer grün gefärbten Fraktion II, 3′, 5) ganz hellgrün. Die Fraktionen II, 3′, 1 und II, 3′, 2 wurden übrigens mit der Esterfraktion auf Ester, II, 3′, 3 und II, 3′, 4 mit der Sesquiterpenfraktion auf Sesquiterpen–Kohlenwasserstoff aufgearbeitet.

III. Hauptfraktion. Sie destillierte bei 1 mm Druck zwischen 112—120° C über und stellt ein grünes, wohlriechendes Öl dar. Nach seinem Siedeintervall muß es Methyl-eugenol enthalten (— wenn nämlich das Haselwurzöl diesen Bestandteil überhaupt enthält —), nebst niedriger und höher siedenden Bestandteilen. Als niedriger siedender Bestandteil wurde früher Sesquiterpen–Kohlenwasserstoff erkannt, der höher siedende ist Asaron. Wenn wir nun Hauptfraktion III bei 0,5 mm Druck einer wiederholten Fraktionierung, verbunden mit einer tüchtigen Rektifikation unterwerfen, gelangen wir zu Fraktionen, über die uns Tab. 14 nähere Auskunft gibt.

Tabelle 14

Zeichen der Fraktion	Siede-intervall C°	C %	H %	CH_3O %	Menge % von Fr. III	Menge % von „Rohöl“	Anmerkung
III, 1	93—95,5	80,10	11,14	7,16	25,7	9,1	Schwach grünlich
III, 2	98—105	77,76	10,65	11,47	28,5	10,1	desgl.
III, 3	109—110	77,10	10,48	12,90	15,0	5,3	Grünlich, fast geruchlos
III, 4	110—113	75,91	10,26	18,16	11,2	4,0	Grün, fast geruchlos
III, 5	113—116,5	—	—	—	7,6	2,7	Grünlichgelb, erstarrt
III, 6	117,5—118,5	—	—	—	12,0	4,3	Gelblich, erstarrt

III. 1: 4,250, 3,640 mg Subst.: 12,485, 10,688 mg CO_2, 4,240, 3,614 mg H_2O.

Gef. C 80,12, 80,08 H 11,16, 11,11

3,596 mg Subst.: 1,949 mg AgJ.

Gef. CH_3O 7,16

III, 2: 4,990, 3,998 mg Subst.: 14,225, 11,400 mg CO_2, 4,685, 3,862 mg H_2O.

Gef. C 77,75, 77,77 H 10,51, 10,81

3,999 mg Subst.: 3,472 mg AgJ.

Gef. CH_3O 11,47

III, 3: 5,263, 4,803 mg Subst.: 14,882, 13,575 mg CO_2, 4,884, 4,546 mg H_2O.

Gef. C 77,12, 77,08 H 10,38, 10,59

3,717 mg Subst.: 3,630 mg AgJ.

Gef. CH_3O 12,90

III, 4: 4,439, 3,794 mg Subst.: 12,395, 10,525 mg CO_2, 4,068, 3,484 mg H_2O.

Gef. C 76,15, 75,66 H 10,25, 10,28

3,037 mg Subst.: 4,174 mg AgJ.

Gef. CH_3O 18,16

Die in Tab. 14 angeführten Analysenergebnisse bestätigen im großen und ganzen unsere Voraussetzungen über die Zusammensetzung der Hauptfraktion III. Wie es zu erwarten ist, nehmen die Kohlen- und Wasserstoffwerte allmählich ab, während die Methoxylwerte[1]) immer größer werden. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß der niedrigst siedende Bestandteil der III. Hauptfraktion der Sesquiterpen–Kohlenwasserstoff ist (C 88,15, H 11,85), worauf mit steigenden Siedepunkten — Methyl-eugenol (C 74,11, H 7,92, CH_3O 34,84) und Asaron (C 69,19, H 7,75, CH_3O 44,72) folgen. Die beim Erstarren von Fraktion III, 5 und III, 6 sich bildenden Krystalle bestanden aus Asaron (vgl. weiter unten). Außer diesen Bestandteilen enthält die III. Hauptfraktion noch eine bläulichgrüne Verbindung, die sich besonders in III, 3 und III, 4 ansammelt.

---

[1]) Die Methoxylbestimmungen konnten aus den schon erwähnten Gründen auch hier nur an schon längere Zeit aufbewahrten Substanzen durchgeführt werden; es kann also von ihrer absoluten Gültigkeit keinesfalls gesprochen werden. Wohl aber kann behauptet werden, daß sämtliche Bestimmungen, wegen der Sauerstoffaufnahme der Öle, viel zu niedrige Resultate lieferten. Auch eine relative Gültigkeit der Methoxylwerte kann nicht ohne weiteres angenommen werden, da die Verharzungsfähigkeit der einzelnen Fraktionen von sehr verschiedener Größe sein kann.

Bei Untersuchung von Hauptfraktion III war unsere erste Aufgabe Methyl-eugenol aufzufinden. Wie wir bereits erwähnten, hielt Petersen[1]) Methyl-eugenol für den Hauptbestandteil des Haselwurzöles, während — laut Gerő[2]) — im Klausenburger Öl dieser Bestandteil gänzlich fehlen soll. Petersen stützte seine Behauptung in erster Linie auf die durch oxydativen Abbau der entsprechenden Ölfraktion (247—253° C, 300 mm) gewonnene Veratrumsäure. Da aber diese Säure durch Oxydation nicht nur aus Methyl-eugenol[3]), sondern auch aus Methyl-isoeugenol[4]) entsteht, so kann auf diese Weise nicht entschieden werden, welcher der beiden Phenoläther anwesend ist. Petersen stellte ferner durch salpetrige Säure das Nitrosit dar und schloß aus seinem Fließpunkt (118° C) auf die Anwesenheit von Methyl-eugenol. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde aber von Mittmann[5]) bezweifelt, und zwar auf Grund von Versuchsergebnissen, die er an aus Bay-Öl gewonnenem Methyl-eugenol bzw. Eugenol gewann. Seinen Behauptungen fügt jedoch Gildemeister folgende kritische Bemerkung zu: „Es kann der Methyläther Mittmanns kein reiner Körper gewesen sein und es sind die darauf gegründeten Schlüsse wertlos. Es muß also vorläufig dahingestellt bleiben, ob im Asarumöl Eugenolmethyläther und Isoeugenolmethyläther enthalten ist.“[6])

Wir konnten nun erstens zweifellos feststellen, daß man durch Oxydation der Fraktionen III, 1—4 zu Veratrumsäure gelangen kann. Die Behauptung von Gerő, daß im Klausenburger Öl kein Methyl-eugenol oder Methyl-isoeugenol enthalten wäre, kann also nicht mehr aufrecht erhalten werden.

10 g Öl (III, 1—4) wurden in 500 ccm heißer, 6prozent. Natriumbicarbonatlösung emulgiert und in kleinen Anteilen, unter dauerndem Schütteln, 320 ccm heiße, 7 prozent. Kaliumpermanganatlösung hinzugefügt. Das Permanganat wurde vollständig verbraucht. Nach 12stündigem Stehen wurde dekantiert und der Manganschlamm auf dem Filter mit

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

[3]) Graebe u. Borgmann, Ann. Chem. 158, 282 (1871); Luff, Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London 97, 1138 (1910).

[4]) Ciamician u. Silber, Ber. 23, 1165 (1890); vgl. auch Kolokolow, Chem. Zentralbl. 1897, I, 915.

[5]) Arch. Pharmaz. 227, 543 (1889).

[6]) Gildemeister u. Hoffmann, a. a. O. II, 528 (1928).

heißem Wasser gewaschen. Nun engte man die vereinigten wäßrigen Lösungen auf dem Wasserbade ein und trieb unverändert gebliebene ölige Substanzen mit Wasserdampf über. Die wäßrige Lösung zeigt nach dem Ansäuern eine reichliche Krystallausscheidung. Die Krystalle, welche neben Veratrumsäure noch ziemlich viel Asaronsäure enthielten, wurden zunächst in wenig heißem Wasser gelöst und mit Knochenkohle aufgekocht. Die aus dem Filtrat ausgeschiedenen Krystalle löste man zuerst aus wäßrigem Alkohol (gewonnen: 0,4 g) und nachher zweimal nacheinander aus Wasser um. Weiße Krystalle (Schmp. 174° C), die noch Spuren von Asaronsäure enthalten. Sie konnten von der Asaronsäure mittels Sublimation vollständig befreit werden. Es wurden auf diese Weise stark glänzende, schneeweiße Krystalle gewonnen, die bei 180° C schmolzen und mit einem aus reinem Methyleugenol (Schuchardt) dargestelltem Präparat keine Schmelzpunktsdepression zeigten. Ihre wäßrige Lösung gab mit $FeCl_3$ eine Gelbfärbung.

4,297 mg Subst.: 9,387 mg CO_2, 2,223 mg H_2O.

$C_9H_{10}O_4$	Ber. C 59,32	H 5,54
	Gef. „ 59,58	„ 5,79

Leider konnten auch wir einstweilen nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob die Bildung der Veratrumsäure auf Methyl-eugenol oder Methyl-isoeugenol zurückzuführen ist. Die Untersuchung der Nitrosite machte nämlich Schwierigkeiten, die vorläufig noch nicht überwunden werden konnten; sie wurzeln darin, daß die Nitrosite der genannten Phenoläther und das des Asarons noch eine weit eingehendere Untersuchung bedürfen. So finden wir z. B. in der Literatur grundsätzlich abweichende Angaben über den Schmelzpunkt des Methyl-eugenol-nitrosits: laut Wallach[1]) schmilzt dieser Körper bei 125° C; Petersen[2]) beobachtete den Schmp. 118° C, während nach einer Angabe von Rimini[3]) die Substanz unter allmählicher Zersetzung bei 130° C schmilzt. Wir selbst gelangten aus reinem Methyl-eugenol zu einem Nitrosit, das nach entsprechendem Umlösen[4]) bei 136°

[1]) Ann. Chem. **271**, 307 (1892). [2]) A. a. O.

[3]) Gazz. chim. Ital. **34** (II), 288; Ref. Beilstein Handbuch (4. Aufl.) VI, 964.

[4]) Nach unseren Erfahrungen kann das Umlösen der Nitrosite des Methyl-eugenols, Methyl-isoeugenols und Asarons überhaupt nicht als „leicht" (vgl. Petersen, a. a. O.) bezeichnet werden. Der empfohlene Eisessig (Wallach, Petersen) löst Nitrosit nur unter erheblicher Zersetzung. Wir krystallisierten die Nitrosite aus einem Äther-Chloroformgemisch.

schmolz, während wir aus Methyl-isoeugenol ein bei 118° C schmelzendes Nitrosit gewannen (Asaron-nitrosit schmolz bei 145° C). Auf Grund dieser Befunde erscheint es fraglich, ob Petersen das Nitrosit des Methyl-eugenols oder des Methyl-isoeugenols in Händen hatte. Wir schieden aus verschiedenen Fraktionen (104—118° C, 2 mm) Nitrosite ab, konnten aber — wie dies unter anderem auch die Schmelzpunkte verschiedener Mischproben bewiesen — zu keiner einheitlichen Substanz gelangen, da immer auch Asaron-nitrosit beigemengt war. Die Trennung der beiden Nitrosite ließ sich wegen ihren ganz gleichen Lösungsverhältnissen einstweilen nicht durchführen.

Auch mit der Balbianoschen Methode[1]) konnte man keine Entscheidung treffen. Nehmen wir nämlich an, daß tatsächlich eine allyl- und eine propenyl-haltige Substanz zusammen sind (Methyl-eugenol und Asaron), so müßte man noch die genauen Mengenverhältnisse der beiden Bestandteile kennen, um die Methode mit Erfolg anwenden zu können.

Wir versuchten auch durch Bromierung zum Ziele zu gelangen. Es trat aber dabei auch bei vorsichtigem Arbeiten eine derartige Verharzung ein, daß dieser Weg mit Rücksicht auf die kleine Substanzmenge bald aufgegeben werden mußte.

Die Trennung des Phenoläthers vom Asaron in mäßigem Vakuum durch öfter wiederholtes Rektifizieren — wie dies Petersen tat — konnte wegen der kleinen Substanzmenge nicht durchgeführt werden. Die Identifizierung des rein isolierten Produktes hätte sicherlich ganz leicht mit Erfolg geschehen können.

Wenn wir auch einstweilen keinen exakten Beweis für die Behauptung, daß im Haselwurzöl Methyl-eugenol — und nicht Methyl-isoeugenol — enthalten ist, bringen können, so möchten wir doch zwei Tatsachen hervorheben, die mit großer Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit dieser Behauptung sprechen. Die erste Tatsache ist das Verhalten der methoxylhaltigen Sesquiterpenfraktion, aus welcher der reine Kohlenwasserstoff nur nach vorheriges Behandeln mit starker alkoholischer Kalilauge herausfraktioniert werden konnte. Wir erklären dies so, daß durch alkoholische Kalilauge die Eijkmansche Reaktion[2]) hervorgerufen wurde, der entsprechend das den Kohlenwasserstoff verunreinigende Methyl-eugenol

[1]) Ber. **36**, 3575 (1908); **41**, 1502 (1909).
[2]) Ber. **23**, 859 (1890); Ciamician, Silber, Ber. **23**, 1165 (1890).

in Methyl-isoeugenol übergeführt wurde. Der Kochpunkt des Methyl-isoeugenols (121° C, 2 mm)[1]) liegt aber bedeutend höher als der des Methyl-eugenols (104° C, 2 mm)[2]), so daß das mit unveränderter Zusammensetzung innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen siedende Gemisch von Sesquiterpen und Methyl-eugenol durch starke alkoholische Kalilauge in ein Gemisch umgewandelt wird, das durch Destillation schon der größeren Siedepunktsdifferenz wegen trennbare Bestandteile, und zwar Sesquiterpen und Methyl-isoeugenol enthält. — Die zweite Tatsache, die auf die Anwesenheit des Methyl-eugenols schließen, die des Methyl-isoeugenols aber wenigstens als unwahrscheinlich erscheinen läßt, finden wir in dem Verhalten der Fraktionen III, 5, III, 6 und IV (vgl. weiter unten). Die erwähnten Fraktionen erstarren nämlich in kürzester Zeit nach dem Fraktionieren und bestehen — wie dies weiter unten gezeigt wird — fast ausschließlich aus Asaron. Die Siedepunkte des Asarons (124° C, 2 mm)[3]) und Methyl-isoeugenols (121° C, 2 mm) liegen aber bei 2 mm Druck so nahe beieinander, daß die zwei Bestandteile praktisch unbedingt zusammen überdestillieren würden. Dann hätte aber Asaron nicht zur Ausscheidung gelangen können, wenigstens dann nicht, wenn Methyl-isoeugenol in erheblicher Menge anwesend wäre, da Asaron in Methyl-isoeugenol leicht löslich ist.

Es wurde schon zuvor ein färbender Bestandteil der III. Hauptfraktion erwähnt, der sich in Fraktionen III, 3 und III, 4 besonders ansammelt. Dieser Bestandteil wurde auch schon von Petersen[4]) beobachtet, jedoch nicht näher untersucht. Die oben genannten Fraktionen färben sich intensiv bläulich-grün, und Gerő[5]) hielt es für nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um ein Azulen handle. Obwohl die am stärksten gefärbten Fraktionen bei tieferen Siedetemperaturen gewonnen wurden, als dem Siedepunkt der Azulene entspräche[6]), könnte die Anwesenheit von Azulen doch möglich

---

[1]) Eigene Beobachtung.
[2]) Eigene Beobachtung.
[3]) Eigene Beobachtung.
[4]) A. a. O.
[5]) A. a. O.
[6]) Ruzicka u. Rudolph, Helvet. chim. Acta 9, 118 (1926).

sein, da es sich ja hier um Gemische handelt. Die Elementaranalysen (vgl. Tab. 14) sollten aber eigentlich eine Erhöhung des Kohlen- und Wasserstoffwertes aufweisen, wenn anders diese nicht durch das Anwachsen der Menge des Methyleugenols und Asarons kompensiert wird. Ein Versuch, etwa anwesendes Azulen mit starker Mineralsäure abzuscheiden[1]), scheiterte an der starken, durch Schwefelsäure hervorgerufenen Zersetzung des Öles.

Die Fraktionen III, 5 und III, 6 bestanden hauptsächlich aus Asaron. Ihre weitere Aufarbeitung geschah ganz so, wie wir dies bei Hauptfraktion IV beschrieben finden.

IV. Hauptfraktion. Sie ging bei 1 mm Druck zwischen 122° und 126° C als grünlich-gelbes Öl über, das binnen 12 Stunden (Zimmertemperatur) vollkommen erstarrte. Sie war ihrer Zusammensetzung nach identisch mit Fraktionen III, 5 und III, 6 und bestand zur Hauptmenge aus Asaron. Befreit man die Krystalle mit Hilfe eines Glasfilters von anhaftendem Öle, so kann das so gewonnene Öl in einem Kältegemisch durch weitere reichliche Ausscheidung von Asaron wiederum erstarren. — Die Fraktionen können selbstverständlich auch mehr oder weniger Methyl-eugenol enthalten. — Das filtrierte und aus wäßrigem Alkohol einmal umgelöste Asaron erwies sich als analysenrein und schmolz bei 63° C.[2])

Wir versuchten die Menge des im Haselwurzöl gelösten Asarons durch Oxydation zu Asaronsäure und Wägung der letzteren zu ermitteln.

a) 100 g undestilliertes Haselwurzöl wurden in 900 ccm heißer 7prozent. Natriumbicarbonatlösung emulgiert und unter stetem Schütteln 750 ccm heiße, 7prozent. Kaliumpermanganatlösung eingetragen. Das Permanganat wurde gänzlich verbraucht und betrug so viel, wie man zur Oxydation von 22 g Asaron zu verwenden pflegt.[3]) Man filtriert und zieht das Filtrat und den Manganschlamm mit Äther aus. Aus den ätherischen Auszügen konnten noch beträchtliche Ölmengen gewonnen werden (vgl. weiter unten). Die wäßrigen Lösungen wurden fast bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man erhielt so eine fast weiße, rohe Asaronsäure, die bei

[1]) Sherndal, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 167, 1537 (1915).
[2]) Vgl. Gattermann u. Eggers, Ber. 32, 290 (1899).
[3]) Vgl. Fabinyi u. Széki, Ber. 39, 1211, 3679 (1906).

136° C schmolz. Nach wiederholtem Umlösen aus wäßrigem Alkohol schneeweiße Krystalle; Schmp. 144° C. Mischprobe mit einer aus reinem Asaron dargestellten Asaronsäure (Schmp. 144° C) ergab keine Depression.

5,756, 5,319 mg Subst.: 11,95, 11,024 mg CO_2, 2,91, 2,71 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_5$	Ber. C 56,58	H 5,70
	Gef. „ 56,62, 56,54	„ 5,66, 5,70

b) 100 g undestilliertes Haselwurzöl wurden — wie oben beschrieben — in 1500 ccm 7prozent. Natriumbicarbonatlösung emulgiert mit 1500 ccm 7prozent. Kaliumpermanganatlösung heiß oxydiert. — Daten zweier paralleler (I. und II.) Oxydationsversuche führen wir im folgenden an. Gewonnene Asaronsäure: I. 24,5 g, II. 27 g; zurückgewonnenes Öl (I. 64 g, II. 58 g) wurde bei 2 mm Druck fraktioniert (bis 175° C destillierten I. 80% bzw. II. 72% des Öles über; vom unoxydierten 91%) und aus Fraktionen, die zwischen 120° und 140° C destillierten, wurden noch 9 g (I.) bzw. 5 g (II.) Asaron herausgewonnen.

Da das Öl Asarylaldehyd nur in geringer Menge enthält (vgl. unten), kann die Menge der gebildeten Asaronsäure als Maß des im Öl enthaltenen Asarons dienen.[1]) Wenn wir nun die Asaronsäure auf Asaron umrechnen und das aus dem oxydierten Öl gewonnene, unveränderte Asaron mit in Betracht ziehen, gelangen wir zu dem Resultat, daß das Haselwurzöl rund 30% gelöstes Asaron enthält.

Gerő hält das Asaron für ein sekundäres thermisches Zerfallsprodukt des dimeren Diasarons. Es gelang ihm auch aus einer höheren Fraktion ein wenig dimeres Asaron (in seinem Schmelzpunkt mit dem synthetischen Diasaron[2]) nicht ganz identisch; vermutlicherweise ein geometrisches Isomeres desselben) zu isolieren. Gerő ist der Meinung, daß analoge dimere Verbindungen in ätherischen Ölen wahrscheinlich sehr verbreitet seien, daß sie jedoch bis jetzt nur deshalb nicht aufgefunden werden konnten, weil sie bei der Destillation einen thermischen Zerfall erleiden.[3]) Er hält es für wahrscheinlich, daß Diasaron eine Ausnahmestellung einnehme, da es sich vermutlicherweise nur bei 4—6° C über dem Siedepunkte des

---

[1]) Wir müssen hier bemerken, daß die gewogene „rohe" (Schmelzpunkt: 136° C) Asaronsäure zwar durch Veratrumsäure verunreinigt ist, aber diese Verunreinigung, wie ein Sublimationsversuch zeigte, nur in sehr geringer Menge enthält.

[2]) Széki, Ber. 39, 2423 (1906).

[3]) Vgl. De Varda, Gazz. chim. Ital. 21, 183.

Asarons zersetzt. Wir müssen die Richtigkeit dieser Behauptungen und Annahmen auf Grund unserer Befunde ganz entschieden bezweifeln. Diasaron konnte nämlich bei 2 mm Druck (CO_2-Strom) und 225° C ohne die geringste Zersetzung destilliert werden. Enthielte also das Haselwurzöl größere Mengen Diasaron, so hätten wir diese, da wir ja im Hochvakuum arbeiteten, mit Leichtigkeit auffinden müssen, was jedoch nicht der Fall war. Wir wollen hier auch nicht näher auf die Erörterungen eingehen, die Gerő an das Problem der Konstitution des Diasarons und überhaupt analoger dimerer Verbindungen anknüpft, weil sie jeder experimentellen Grundlage entbehren.

V. Hauptfraktion. Sie enthält die höchstsiedenden Bestandteile des Haselwurzöles und bildet ein recht zähflüssiges, dunkelbraunes Öl, das nach angebranntem Kautschuk riecht. Sie destillierte bei 1 mm Druck zwischen 128° und 155° C in sehr langsamem Tempo. Durch wiederholtes Fraktionieren konnte bei etwa 148° C, 1 mm ein gelbes Öl angesammelt werden, das im Eisschrank, nach längerem Stehen, erstarrte; die mit gekühltem Alkohol gewaschenen Krystalle konnten aus verdünntem Alkohol umgelöst werden. Es wurden so schneeweiße, verfilzte Nadeln gewonnen (0,5 g), die bei 113,5° C schmolzen; ihre Mischprobe mit reinem Asarylaldehyd zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

4,495 mg Subst.: 10,084 mg CO_2, 2,60 mg H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$	Ber. C 61,15	H 6,17
	Gef. „ 61,18	„ 6,47

Die den Asarylaldehyd begleitenden dunkelbraunen, harzigen Substanzen sind als Zerfallsprodukte der ungesättigten Ölbestandteile zu betrachten und konnten nicht näher identifiziert werden. — Übrigens ist es auch nicht ausgeschlossen, daß Asarylaldehyd, den Thoms[1]) auch in dem ebenfalls viel Asaron enthaltenden Calmusöl auffand, als partielles Oxydationsprodukt des Asarons nur in länger gestandenem Öl erscheint. Diese Frage kann nur durch Untersuchung eines frisch gewonnenen Öles entschieden werden.

[1]) Thoms, Ber. **34**, 1021 (1901); **35**, 3187 (1902).

Auf Grund unserer Versuchsergebnisse können wir nun die Mengenverhältnisse der Ölbestandteile annähernd berechnen. Selbstverständlich besitzen diese Werte nur eine stark annähernde Gültigkeit. Wir wollen sie kurz anführen:

1.	Terpen $C_{10}H_{16}$	1— 2%
2.	l-Bornylacetat	12—15
3.	Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$	10—12
4.	Methyl-eugenol	15—20
5.	Asaron	30—35
6.	Asarylaldehyd	2— 3
7.	Verharzte Substanzen	10—12

Es ist sehr wahrscheinlich, daß Terpen und das Sesquiterpen, ferner auch der Eugenol-methyläther im frisch gewonnenen Haselwurzöl in größerer Menge vertreten sind, als oben angegeben, und dem entsprechend sich die Menge der „verharzten Substanz" kleiner gestalten würde.

Vergleichen wir nun diese Ergebnisse mit denen, die Petersen bei der Untersuchung des deutschen Haselwurzöles erhielt, so können wir als auffallendsten Unterschied die Anwesenheit des l-Bornylacetats bezeichnen. Da durch Petersen ausdrücklich betont wird, daß das Öl keine verseifbare Substanz enthält, so müssen wir annehmen, daß diese Differenz auf die Verschiedenheit des Klimas und der Bodenverhältnisse zurückzuführen ist. Daß Petersen kein Sesquiterpen–Kohlenwasserstoff fand, muß nicht unbedingt so gedeutet werden, als ob dieser Körper im deutschen Öl nicht anwesend gewesen wäre, sondern es kann daran das Destillieren bei gewöhnlichem Druck oder 300 mm schuld sein.

Zusammenfassung

Es wurde das ätherische Öl des in der Gegend von Klausenburg (Siebenbürgen) gedeihenden Asarum Europaeum L. einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Da das Öl nur in geringer Menge zur Verfügung stand und sich gegenüber chemischen Eingriffen sehr sensibel erwies, wurde bei den Untersuchungen auf die fraktionierte Destillation im Vakuum großes Gewicht gelegt.

Das Öl wurde im Vakuum und Kohlensäurestrom in fünf Hauptfraktionen zerlegt, und zwar wie folgt:

Die I. Hauptfraktion (93—97° C, 23 mm) betrug nur etwa 2,6% des Öles und besteht in ihrer Hauptmenge aus einem Terpenkohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$), der von wenig l-Bornylacetat begleitet wird. Der Kohlenwasserstoff konnte rein isoliert werden (Sdp. 62,5° C, 23 mm); seine genaue Identifizierung konnte einstweilen nicht durchgeführt werden, doch erscheint Petersens Befund bezüglich des Pinens im deutschen Haselwurzöl höchst fraglich.

Die II. Hauptfraktion (90—101° C, 1 mm) betrug 30,9% des Öles und enthält als Hauptbestandteile l-Bornylacetat und ein Sesquiterpen. Beide Bestandteile wurden rein isoliert und die Konstitution des l-Bornylacetats durch Verseifung erwiesen. Der Kohlenwasserstoff (Sdp. 78° C, 3 mm) wurde einstweilen nicht näher untersucht; nach seiner Dichte (0,940) kann er in die Cedren-Gruppe der tricyclischen Sesquiterpene eingereiht werden.

Die III. Hauptfraktion (112—120° C, 1 mm), die 34,3% des Öles betrug, besteht vorwiegend aus Methyl-eugenol und Asaron. Methyl-eugenol wurde durch Abbau zu Veratrumsäure nachgewiesen und gezeigt, daß zur Entscheidung der Frage, ob im Öle Methyl-eugenol oder Methyl-isoeugenol vorliegt, die durch Petersen durchgeführte Nitrositreaktion vorläufig nicht geeignet ist; hier sind noch weitere Untersuchungen nötig. Asaron konnte auch aus dieser Fraktion rein isoliert werden.

Die IV. Hauptfraktion (122—126° C, 1 mm), betrug 15,1% des Öles und bestand beinahe ausschließlich aus Asaron, das vollkommen rein isoliert wurde. Es wurde experimentell bewiesen, daß seine Bildung nicht einer thermischen Zersetzung des Diasarons — wie Gerő vermutet — zuzuschreiben ist.

Die V. Hauptfraktion (128° C, 1 mm) betrug 8,6% des Öles und enthielt, neben sekundär gebildeten Verharzungsprodukten, Asarylaldehyd, der isoliert wurde.

Durch Kenntnis der Menge und Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen konnten die Mengenverhältnisse der Bestandteile annähernd berechnet werden.

Es wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung des Klausenburger Haselwurzöles sich von der des deutschen Haselwurzöles besonders durch die Anwesenheit des l-Bornylacetats wesentlich unterscheidet.

Zur Lösung noch unbeantworteter Fragen wurden weitere Untersuchungen in Gang gesetzt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der „Rockefeller Foundation“ und dem „Ungarischen Landesfond zur Förderung der Naturwissenschaften“ für die materielle Unterstützung herzlichst zu danken.

Szeged, im März 1932.

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Lwów (Polen)

Über den Oxy-6-chinolin-aldehyd-5 und einige daraus dargestellte 5,6-substituierte Chinolinabkömmlinge

Von **Bogusław Bobrański**

(Eingegangen am 20. April 1932)

Freie o-Oxy-aldehyde des Chinolins sind bisher nicht dargestellt worden. Die von Lippmann und Fleissner[1]) ausgeführten Versuche, um aus Oxy-8-chinolin mittels der Reimerschen Synthese einen Aldehyd darzustellen, blieben erfolglos. Dagegen erhielten M. Conrad und L. Limbach[2]) mittels dieser Methode einen Oxy-Aldehyd des Chinaldins, nämlich den Methyl-2-oxy-4-chinolinaldehyd-3.

Die leichte Substituierbarkeit des Oxy-6-chinolins ließ erwarten, daß bei dieser Verbindung die Reimersche Methode zu einem positiven Resultate führen müßte, und zwar konnte man die Entstehung des 5- oder 7-Aldehyds des Oxy-6-chinolins als wahrscheinlich erachten.

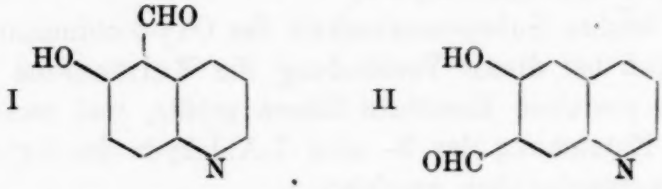
Allerdings ergaben die ersten Versuche, bei denen eine wäßrige, alkalische Lösung des Oxy-6-chinolins mit Chloroform einige Stunden auf etwa 70—80° erhitzt wurde, kein positives Resultat, wahrscheinlich weil der primär entstehende Aldehyd in der wäßrig-alkalischen Lösung weiteren Kondensations- bzw. Polymerisationsvorgängen unterlag. Erst als die Reaktion in alkoholischer Lösung mit Natriumhydroxyd (nicht Kaliumhydroxyd) und einem Überschuß an Chloroform ausgeführt wurde, ließ sich der Aldehyd in der bei der Reimerschen Synthese üblichen Ausbeute isolieren; er scheidet sich dabei

[1]) Ber. **19**, 2467 (1886).
[2]) Ber. **21**, 1972 (1888).

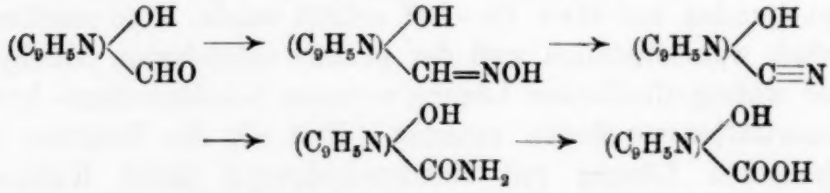
in Form seines in Alkohol-Chloroform unlöslichen Natriumsalzes ab und wird somit weiteren Änderungen entzogen.

Die neue Verbindung schmilzt bei 138,5° und läßt sich leicht durch Sublimation in Form von langen, weißen Nadeln erhalten, die an der Luft einen schwach gelblichen Stich annehmen. Der Aldehyd löst sich in Säuren und Alkalien. Die Carbonyl-Gruppe ist sehr reaktionsfähig; in wäßriger Lösung wurden Kondensationsprodukte mit Hydrazin, Phenylhydrazin Anilin und Hydroxylamin erhalten; ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, Fehlingsche Lösung dagegen nicht.

Auf Grund der Entstehungsweise konnte man den Eintritt der Aldehydgruppe in die Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe erwarten. Einen Beweis dafür, daß die Aldehydgruppe wirklich ortho-ständig ist, bildet die Fähigkeit des Aldehyds sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vermittels der Perkinschen Synthese zu einer Cumarinverbindung zu kondensieren (vgl. den folgenden Aufsatz). Es sind daher für die Aldehydgruppe die Stellungen 5 (Formel I) oder 7 (Formel II) möglich, wobei die erstgenannte Lage analog dem vielmals bei verschiedenen Substitutionsvorgängen beobachteten Verhalten des Oxy-6-chinolins[1]) die wahrscheinlichere ist.



Um zwischen den Formeln I und II zu unterscheiden, versuchte ich den Aldehyd auf dem Wege



in die entsprechende Säure überzuführen, wobei das Verhalten des dabei erhaltenen Nitrils gegen die hydrolytisch wirkende

[1]) Vgl. z. B. J. Mathëus, Ber. 21, 1642, 1886 (1888); Ad. Claus u. Alex. Kaufmann, dies. Journ. (2) 55, 509 (1897); Ad. Claus u. H. Howitz, dies. Journ. (2) 44, 439 (1891).

Reagenzien einen wichtigen Aufschluß für die Stellung der —C≡N-Gruppe und damit auch der Aldehydgruppe geben konnte. Es ist nämlich eine oft konstatierte Erscheinung, daß die Nitrilgruppe durch beiderseitige Ortho-Substitution (wie in der Formel I) in ihrer funktionellen Eigenschaft sterisch behindert wird[1]), womit die große Beständigkeit solcher Nitrile gegen hydrolytisch wirkende Mittel zusammenhängt. Das Nitril entsteht sehr leicht beim Erhitzen des Oxims des Oxy-6-chinolinaldehyds-5, indem es schon unterhalb seines Schmelzpunktes Wasser abspaltet.

Denselben Effekt erreicht man durch Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid. Das auf diese Weise dargestellte Nitril war monomolekular. Trotzdem verhält es sich sehr beständig gegen spaltende Mittel. Nach 24stündigem Kochen mit 25prozent. Kalilauge oder 20prozent. Schwefelsäure blieb es unangegriffen. Ebenso übt siedende konz. Salzsäure keine Wirkung aus, während im geschlossenen Rohre bei 170° die Spaltung eintritt, wobei aber zugleich das Carboxyl aus der entstehenden Carbonsäure abgespalten wird, so daß freies Oxy-6-chinolin resultiert. Erst konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur bewirkt Hydrolyse; doch bleibt diese bei dem Amid der betreffenden Säure stehen. Die Verseifung des so dargestellten Amids läßt sich mit gewöhnlichen Mitteln auch nicht durchführen. Durch Einwirkung von Natriumnitrit in saurer Lösung nach der Methode von Bouveault[2]) läßt sich aber die NH_2-Gruppe durch Hydroxyl ersetzen. Die entstehende o-Oxysäure unterscheidet sich von den von E. Lippmann und F. Fleissner[3]) einerseits und R. Schmitt und J. Altschul[4]) anderseits dargestellten und den Beschreibungen nach

---

[1]) Vgl. z. B. Küster u. Stallberg, Ann. Chem. 278, 207 (1893); Hoffmann, Ber. 17, 1914 (1884); 18, 1824 (1885); Reich, Bull. Soc. Chim. de Fr. 21, 222 (1917); Berger u. Olivier, Rec. trav. chim. Pays-Bas 46, 600 (1927).

[2]) Bull. (3) 9, 370 (1893).

[3]) Monatsh. 8, 322 (1887).

[4]) Ber. 20, 2696 (1887).

identischen Oxy-6-chinolincarbonsäuren dadurch, daß sie bereits bei etwa 170° ihr Carboxyl verlor und dann als reines Oxy-6-chinolin bei 193° schmilzt. Die zwei genannten Säuren haben — ihrer Beschreibung nach — einen eigenen Schmelzpunkt: Lippmann und Fleissner geben 200° an, Schmitt und Altschul 203—204°. Die erstgenannte Säure zersetzt sich nach Lippmann und Fleissner[1]) erst einige Grade über ihrem Schmelzpunkt.

Die von Schmitt und Altschul erhaltene Säure gibt beim Erhitzen mit starker Salpetersäure ein Nitro-5-oxy-6-chinolin, identisch mit der von Mathëus[2]) direkt aus Oxy-6-chinolin erhaltenen Verbindung, deren Konstitution von Claus und Kaufmann[3]) festgestellt wurde. Aus dieser Tatsache ziehen Schmitt und Altschul den Schluß, daß sich die Carboxylgruppe in der genannten Säure in Position 5 befindet, denn es scheint ihnen unzweifelhaft, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure die Nitrogruppe die Stellung des Carboxyls einnimmt. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltene Säure ging auch, aber viel leichter in das genannte Nitro-5-oxy-6-chinolin über, wenn sie in konz. Schwefelsäure gelöst, mit einem Überschuß von konz. $NaNO_2$-Lösung bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur versetzt, dann in gleiches Volumen Wasser unter Kühlung gegossen und nachher auf 80° einige Minuten erhitzt wird. Wahrscheinlich wird die primär unter Entweichen von Kohlensäure entstehende Nitrosoverbindung rasch in die Nitroverbindung oxydiert. Übrigens ist es auch möglich, daß die salpetrige Säure selbst nitrierend wirkt.[4])

Um die Beziehung der hier aus dem Aldehyd erhaltenen Säure zu den von den obengenannten Autoren beschriebenen sicher klarzustellen, wurde das bei 160° im Wasserstoffstrome getrocknete und feingepulverte Kaliumsalz des Oxy-6-chinolins in einem Hochdruckautoklaven mit Kohlendioxyd bei 50 Atmosphären behandelt und nachher während 7 Stunden auf 170°

---

[1]) A. a. O.
[2]) Ber. 21, 1887 (1888).
[3]) Dies Journ. (2) 55, 519 (1897).
[4]) Vgl. Deninger, dies. Journ. (2) 42, 550 (1890).

erhitzt. Dabei stieg der Druck auf 90 Atmosphären.[1]) Das Reaktionsprodukt wurde weiter nach den Angaben von Schmitt und Altschul[2]) verarbeitet. Die genaue Prüfung der so dargestellten Säure erwies ihre völlige Identität mit der aus dem Aldehyd entstehenden. Die Angaben von Lippmann und Fleissner, sowie die von Schmitt und Altschul über den Schmelzpunkt der Säure sind daher in folgender Weise zu ergänzen: Wird der Schmelzpunkt auf die sonst übliche Weise, also beim sehr langsamen Erwärmen des Apparates, bestimmt, so zersetzt sich die Säure unterhalb ihres Schmelzpunkts in Kohlendioxyd und Oxy-6-chinolin, daß dann bei etwa 193° schmilzt. Erhitzt man schneller, als sonst üblich, so kann man ein verschiedenes Verhalten der Säure beobachten, je nach der Schnelligkeit der Temperaturerhöhung. Man kann bewirken, daß die Säure bei etwa 182—184° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schmilzt, wobei das entstandene Oxy-6-chinolin zuerst fest wird und nachher bei 193° schmilzt, oder daß die Säure bei 188—190° unter Kohlensäureabgabe glatt zu einer Flüssigkeit schmilzt. Der von den obengenannten Autoren angegebene Schmelzpunkt etwa 200°, kann nur bei äußerst schnellem Erhitzen des Schmelzpunktapparates mit voller Bunsenflamme erreicht werden und darf somit nicht als eigentlicher Schmelzpunkt der Säure gelten.

Die Temperatur, bei der die Säure glatt in Kohlensäure und Oxy-6-chinolin zerfällt, wurde durch Erhitzen der in einem U-Röhrchen über Quecksilber geschlossenen Substanz im Schmelzpunktapparate bestimmt. Sie beträgt etwa 170°.

Weiter wurde die Schmittsche Säure der Einwirkung von salpetriger Säure auf die oben erwähnte Weise unterworfen. Dabei entstand Nitro-5-oxy-6-chinolin, wie aus der aus dem Aldehyd dargestellten Säure.

Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß sich in der genannten Säure die Carboxylgruppe in Stellung 5 befindet.

---

[1]) In der oben zitierten Arbeit von Schmitt u. Altschul fehlen die Angaben über den Druck, bei welchem die Reaktion verläuft. Es wurde festgestellt, daß bei einem Druck von 20 Atmosphären kein Kaliumsalz der Oxy-6-chinolincarbonsäure erhalten wird. Das Reaktionsprodukt stellt vielmehr ein Gemisch von Oxy-6-chinolin und Kaliumcarbonat vor.

[2]) A. a. O.

Wollte man annehmen, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure das Carboxyl aus Stellung 7 entweicht, während die Nitrierung in Stelle 5 erfolgt, so könnte man nicht verstehen, warum diese analoge Substitution in Stelle 5 nicht ohne Eliminierung der Carboxyl-gruppe geschieht.

Auf Grund aller dieser Erwägungen, ist der hier beschriebene Aldehyd als Oxy-6-chinolinaldehyd-5 (Formel I) aufzufassen.

Experimenteller Teil

Oxy-6-chinolin-aldehyd-5

30 g gepulvertes Natriumhydroxyd werden in einem 300 ccm-Kolben mit 50 ccm Alkohol einige Minuten am Rückflußkühler gekocht; dann werden 10 g gepulvertes Oxy-6-chinolin[1]) eingetragen, der Inhalt des Kolbens geschüttelt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nunmehr läßt man durch den Rückflußkühler 10 ccm Chloroform langsam einfließen, wodurch die Lösung sich bis zur Siedetemperatur erwärmt und eine braungrüne Farbe annimmt. Ist die energische Reaktion vorüber, so trägt man wieder 10 ccm Chloroform ein, mischt den Inhalt des Kolbens durch Schütteln und taucht den Kolben in ein Wasserbad, das man allmählich auf 80° erwärmt. Jetzt trägt man in etwa $^1/_4$ stündigen Zeitabständen noch 3 mal je 10 ccm Chloroform ein und erwärmt das ganze etwa 4 Stunden auf 80°. Hernach wird abgekühlt, der aus Natriumchlorid und dem Natriumsalze des Aldehyds bestehende Niederschlag abgesaugt, mit wenig Chloroform, das mit 5% Alkohol vermischt ist, gewaschen, getrocknet und in 300 ccm kochendem Wasser gelöst. Man filtriert von Ungelöstem ab und säuert das Filtrat sehr schwach mit Essigsäure an. Die nach dem Abkühlen abgeschiedenen braungefärbten Krystalle werden filtriert, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält etwa 3 g von Aldehyd in Form sehr schwach gelblich gefärbter Nadeln. Zur weiteren Reini-

---

[1]) Das Oxy-6-chinolin wurde nach der Vorschrift von Skraup [Monatsh. 3, 545 (1883)] dargestellt. Die Reinigung des Rohproduktes geschieht am vorteilhaftesten durch Überführen in das in Salzsäure unlösliche Doppelsalz mit $SnCl_2$ und nachfolgendes Zerlegen mittels Schwefelwasserstoff.

gung wird der lufttrockene Aldehyd aus Methylalkohol krystallisiert oder sublimiert. Die reine Substanz schmilzt bei 138,5°; in Wasser schwer löslich, leicht in Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Benzin, etwas schwerer in Methylalkohol. Die wäßrigen Lösungen nehmen beim Kochen an der Luft eine schmutzig gelbliche Farbe an.

25,7 mg Subst.: 65,4 mg CO_2, 9 mg H_2O. — 36,0, 32,3 mg Subst.: 2,70, 2,38 ccm N (25,5, 20,5°, 739, 737,5 mm). — 36,2 mg Subst. in 5 ccm Benzol ebullioskop. $\Delta T = 0{,}137°$.

$C_{10}H_7O_2N$	Ber. C 69,64	H 4,08	N 8,09	Mol.-Gew.	173,06
	Gef. „ 69,40	„ 3,92	„ 8,14	„	169

Das Ammonsalz wird durch Sättigen einer ätherischen Lösung des Aldehyds mit trockenem Ammoniak dargestellt; schwach grünlich-gelb gefärbtes krystallinisches Pulver, das schon bei der Zimmertemperatur unter Verlust von Ammoniak in den freien Aldehyd übergeht.

26,0 mg Subst. des frisch dargestellten und schnell über H_2SO_4 in Vakuum getrockneten Salzes: 3,45 ccm N (22°, 736,5 mm). — 22,4 mg Subst. des etwa 36 Stunden zuvor bereiteten Salzes: 2,02 ccm N (21°, 737,5 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$	Ber. N 14,73	Gef. N 14,58, 10,01

Nach 36 Stunden waren also etwa 32% des Ammonsalzes zersetzt.

Oxy-6-chinolinaldehyd-5-phenylhydrazon entsteht beim Vermischen von schwach essigsauren oder alkoholischen Lösungen des Aldehyds und Phenylhydrazins. Gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 232—234° schmelzen; schwer löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

23,3, 21,6 mg Subst.: 3,42, 3,12 ccm N (26, 24°, 736, 738,5 mm).

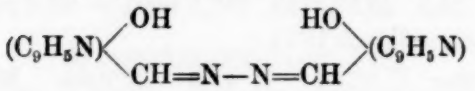
$C_{16}H_{13}ON_3$	Ber. N 15,96	Gef. N 16,10, 15,88

Das Oxy-6-chinolinaldehyd-5-phenylhydrazon-chlorhydrat entsteht durch Vermischen der salzsauren Lösungen des Aldehyds und Phenylhydrazins. Lange orangegelbe Nadeln, die sich bei 221—226° zersetzen. Das Chlorhydrat ist in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Beim Erwärmen mit Wasser spaltet es Chlorwasserstoff teilweise ab. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure enthält es 1 Mol. Krystallwasser, das es bei 120° verliert, zugleich eine rote Farbe annehmend.

0,2577 g der im Vakuum über H_2SO_4 getrockneten Subst.: 0,0147 g H_2O (bei 120°). — 24,0, 25,1 mg derselben Subst.: 1,515, 1,584 g $AgNO_3$-Lösung (1 g der Lösung entspricht 1,7658 mg Cl).[1])

$C_{16}H_{13}ON_3.HCl.H_2O$ Ber. H_2O 5,68 Cl 11,16
Gef. „ 5,74 „ 11,15, 11,14

Oxy-6-chinolinaldehyd-5-aldazin,
(Bis-[oxy-6-chinolin-5]-azimethylen)

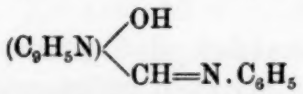


scheidet sich nach Versetzen einer schwach sauren Lösung des Aldehyds und des Hydrazinsulfats mit Natriumacetat in Form eines kanariengelben Niederschlages ab. Die Verbindung ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Aus einem großen Volum kochender Essigsäure krystallisiert das Aldazin in Form gelber, glänzender Nadeln, die ihren Glanz schon nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur verlieren (Abspaltung von Krystallessigsäure). Das Aldazin schmilzt bei 351°.

27,7 mg Subst.: 4,0 ccm N (22,5°, 737 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_4$ Ber. N 16,37 Gef. N 16,21

Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-anil,



wird aus mineralsauren Lösungen von Aldehyd und Anilin durch Natriumacetat abgeschieden. Gelbe, flache Nadeln aus Ligroin, oder dünne, lange Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Schmelzpunkt 102°.

26,1 mg Subst.: 2,76 ccm N (22°, 737 mm).

$C_{16}H_{12}ON_2$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,55

Oxy-6-chinolin-aldehyd-5-oxim

Man löst den Aldehyd in wenig Kalilauge, gibt einen kleinen Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat hinzu, erwärmt die alkalisch reagierende Flüssigkeit einige Minuten auf dem

[1]) Bestimmt nach dem Zentigramm-Verfahren von B. Bobrański, Ztschr. f. analyt. Chem. 84, 225—240 (1931); Roczn. Chem. 11, 301 (1931).

Wasserbade und säuert nach dem Erkalten mit Essigsäure an. Das Oxim bildet einen weißen, feinkrystallinischen Niederschlag. Es ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Aus Essigsäure, in der es sich sich sehr schwer löst, krystallisiert es in Form von sehr kleinen, weißen Nadeln. Beim schnellen Erhitzen schmilzt es bei 235°, langsam erhitzt, verliert es unterhalb dieser Temperatur 1 Mol. Wasser und geht in das entsprechende Nitril über.

27,7 mg Subst.: 3,78 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{10}H_7O_2N_2$ Ber. N 14,9 Gef. N 15,03

Cyan-5-oxy-6-chinolin

Man kocht 1 g des Oxims mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler. Die erkaltete, dunkle Flüssigkeit wird mit einigen Kubikzentimetern Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade wiederholt zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in heißer, verdünnter Natronlauge gelöst, mit einer Messerspitze Tierkohle einige Minuten gekocht und dann filtriert. Nach dem Eindampfen des schwach braun gefärbten Filtrats auf etwa 25 ccm versetzt man die heiße Lösung unter starkem Umrühren mit etwa 5 ccm 30 prozent. Natronlauge, wodurch das Natronsalz des Cyan-5-oxy-6-chinolins in Form fast farbloser Nadeln abgeschieden wird. Man filtriert, wäscht mit wenig Natronlauge nach, löst in wenig Wasser und säuert die Lösung schwach mit Essigsäure an. Das Cyan-5-oxy-6-chinolin scheidet sich aus der gelben Flüssigkeit in Form von langen, farblosen Nadeln ab. Zur weiteren Reinigung kann es noch einmal in das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz umgeführt und mit Essigsäure in Freiheit gesetzt werden. Die Ausbeute beträgt etwa 0,75 g.

Die Abspaltung von 1 Mol. Wasser kann man auch durch vorsichtiges Erhitzen des Oxims in einem geeigneten Gefäß bewirken, wobei das Cyan-5-oxy-6-chinolin sublimiert, worauf es, wenn nötig, durch das Natronsalz gereinigt wird.

Das Cyan-5-oxy-6-chinolin schmilzt bei 293° in zugeschmolzener Capillare. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in sehr großen Mengen kochendes Wasser löst es sich mit gelber Farbe; in Benzol, Chloroform und Äther unlöslich, in Äthylalkohol schwer, in Aceton sehr schwer (etwa 0,3 g in 100 ccm

siedendes Aceton), leicht dagegen in Essigsäure löslich. Es krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in sehr langen, verfilzten, weißen Nadeln. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht. Die alkalischen Lösungen fluorescieren blau-violett. Dieselbe Fluorescenz zeigt die alkoholische Lösung, die sich im heiß-gesättigten Zustande mit einem Tropfen $FeCl_3$-Lösung kirschrot färbt.

25,7 mg Subst.: 66,3 mg CO_2, 8,4 mg H_2O. — 24,6 mg Subst.: 3,64 ccm N (19°, 728 mm). — 0,1481 g Subst. in 68,4 ccm Eisessig, $\Delta T = 0{,}031°$ (ebullioskop.).

$C_{10}H_5N_2O$	Ber. C 70,57	H 3,56	N 16,47	Mol.-Gew.	170
	Gef. „ 70,36	„ 3,65	„ 16,29	„	167

Das Natriumsalz fällt aus alkalischen Lösungen des Cyan-5-oxy-6-chinolins nach Versetzen mit starker Natronlauge in Form von flachen, breiten, farblosen Nadeln, mit einem sehr schwach gelblichen Stich. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser, die bei 120° entweichen, wobei das Salz eine kanariengelbe Farbe annimmt.

Das Salz schmilzt noch nicht bei 300°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine Lösungen fluorescieren blau-violett.

0,1602 g Subst.: 0,0438 g H_2O (bei 120°), 0,0435 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_5ON_2Na.4H_2O$	Ber. H_2O 27,21	Na 8,69
	Gef. „ 27,34	„ 8,79

Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5-amid

Man löst 1 g des Cyan-5-oxy-6-chinolins in 5 ccm H_2SO_4 (d = 1,84) und erhitzt in einem Reagenzglase etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in etwa 50 ccm Wasser, neutralisiert die Hauptmenge von H_2SO_4 mit Natronlauge und versetzt mit Natriumacetat. Es scheiden sich schwach graue Nadeln des Amids aus, das zur Reinigung in möglichst wenig Wasser gelöst und mit etwas Tierkohle einige Minuten gekocht wird. Aus der filtrierten, blaßgelben Lösung krystallisiert das Amid in Form von sehr schwach rosarot gefärbter Nadeln ab, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Wasser entweicht beim Trocknen bis 110° vollständig, wobei die Farbe der Substanz in schwach grünlichgelb umschlägt. Schmp. 227,5°. Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser und Aceton, sehr

schwer in Benzol, unlöslich in Äther. Wäßrige und alkoholische Lösungen werden durch $FeCl_3$-Lösung kirschrot gefärbt.

33,7 mg kryst. Subst.: 4,08 ccm N (17°, 751 mm). — 0,2191 g kryst. Subst.: 0,0194 g H_2O (bei 110°).

$C_{10}H_8O_2N_2.H_2O$	Ber. N	13,59	H_2O	8,74
	Gef. „	13,88	„	8,85

24,8 mg wasserfr. Subst.: 57,9 mg CO_2, 9,2 mg H_2O.

$C_{10}H_8O_2N_2$	Ber. C	63,85	H	4,29
	Gef. „	63,67	„	4,15

Oxy-6-chinolin-carbonsäure-5

Man löst 0,2 g des Amids in einem Reagenzglase in etwa 1 ccm H_2SO_4 (d = 1,84) unter schwachem Erwärmen, kühlt dann auf etwa 10° ab und bringt mittels eines Capillartrichters vorsichtig und langsam unter die Schwefelsäure eine Lösung von 0,15 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser. Nach etwa 1 Minute trägt man den Inhalt des Reagenzglases vorsichtig in eine Lösung von 4 g NaOH in 10 ccm Wasser unter fortwährendem Umrühren und Kühlen ein. Nach völligem Erkalten säuert man die Lösung mit Essigsäure an, wobei man die Temperatur unter 80° hält. Die in Form eines gelblichen Niederschlages abgeschiedene Säure wird filtriert und bei der Zimmertemperatur getrocknet. Zur Reinigung wird die Säure in möglichst wenig 30 prozent. Salzsäure bei höchstens 80° unter Umrühren gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisiert das Chlorhydrat in langen Nadeln aus. Das filtrierte und mit minimaler Menge konz. Salzsäure gewaschene Chlorhydrat wird in wenig Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und mit Essigsäure die reine Oxy-6-chinolincarbonsäure-5 abgeschieden. Der Niederschlag fällt flockig aus, erweist sich aber bei etwa 1000facher Vergrößerung als krystallinisch und aus kreisförmigen Konglomeraten bestehend, die aus 8 konzentrisch gruppierten Kryställchen zusammengesetzt sind. Die Säure ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Die wäßrige, kalte Suspension färbt sich mit einer $FeCl_3$-Lösung nach längerem Stehen rot. Die Oxy-6-chinolincarbonsäure-5 löst sich nicht in sehr stark verdünnten Mineralien, wohl aber in konz. Säuren beim Erwärmen. Das Chlorhydrat gibt in Berührung mit Wasser Chlorwasserstoff ab, wobei unlösliche

freie Säure zurückbleibt. Nach dem Trocknen stellt die Säure ein feinkrystallinisches, sehr schwach gelblich gefärbtes Pulver, das beim langsamen Erhitzen etwa 170° ohne zu schmelzen in Kohlensäure und Oxy-6-chionilin zerfällt, wonach letzteres bei 193° schmilzt. Beim schnellen Erhitzen im Schmelzpunktsapparate kann ein Schmelzpunkt unter Zersetzung bei einer über 170° und bis zu etwa 200° liegenden Temperatur beobachtet werden.

23,2 mg Subst.: 53,8 mg CO_2, 7,5 mg H_2O. — 31,8 mg Subst.: 2,09 ccm N (17°, 736,5 mm).

$C_{10}H_7O_3N$	Ber. C 63,48	H 3,74	N 7,41
	Gef. „ 63,52	„ 3,63	„ 7,38

Nitro-5-oxy-6-chinolin

0,1 g der Oxy-6-chinolincarbonsäure-5 wird in etwa 0,5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die erkaltete Lösung, in der oben beschriebenen Weise, mit einer konz. Lösung von 0,1 g Natriumnitrat bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur versetzt, dann mit etwa gleichem Volumen Wasser verdünnt und nachher 5 Minuten auf 80° erwärmt. Nach dem Erkalten übersättigt man die Lösung mit Natronlauge, wodurch bräunlich gefärbte Nadeln des Natriumsalzes des Nitro-5-oxy-6-chinolins abgeschieden werden. Diese werden filtriert, mit Natronlauge gewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die filtrierte Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und nach Zugabe von Wasser wieder mit Tierkohle gekocht. Aus dem erkalteten Filtrat scheiden sich gelbe, lange Nadeln des Nitro-5-oxy-6-chinolins aus, die filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Die so dargestellte Substanz schmilzt bei 136°. Die reine Verbindung ist schwach gelb gefärbt und in Benzol, Alkohol, Äther, Chloroform und Wasser leicht löslich. Die Mischung dieses Präparates, mit dem nach Mathëus[1]) dargestellten, zeigte unveränderten Schmelzpunkt. Beide Substanzen erwiesen sich, entgegen den Angaben von Skraup[2]) und Mathëus[3]) leicht löslich in Äther und Chloroform.

27,9 mg Subst.: 3,57 ccm N (14°, 740,5 mm).

$C_9H_6O_3N_2$	Ber. N 14,73	Gef. N 14,65

---

[1]) Ber. 21, 1886 (1888). [2]) Monatsh. 3, 545 (1883). [3]) A. a. O.

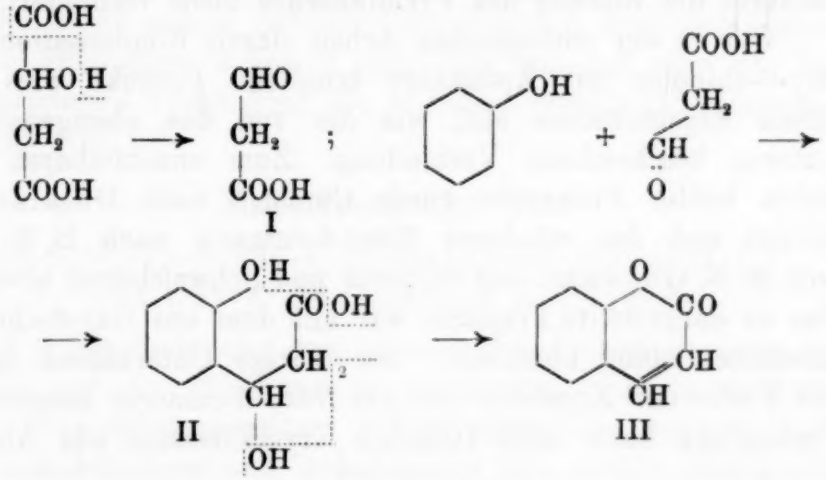
Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Lwów (Polen)

Über das Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2]

von **Bogusław Bobrański**

(Eingegangen am 20. April 1932)

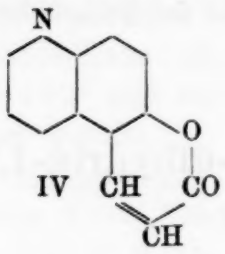
Eine der wichtigsten synthetischen Darstellungsmethoden der Cumarinverbindungen ist die von Pechmann[1]) entdeckte Kondensation von Phenolen mit Äpfelsäure durch wasserentziehende Mittel, vor allem Schwefelsäure. Nach Pechmann beruht die Reaktion darauf, daß der primär unter Austritt von Ameisensäure aus der Äpfelsäure entstehende Halbaldehyd der Malonsäure (I), sich in statu nascendi mit dem betreffenden Phenol verbindet, indem er in den Benzolkern in die Ortho-Stellung zum Hydroxyl eintritt (II). Die auf diese Weise entstandene Verbindung geht dann, unter Verlust von 2 Mol. Wasser, in die entsprechende Cumarinverbindung (III) über:



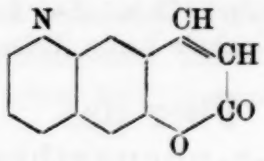
Die Reaktion verläuft glatt mit Polyphenolen, das Phenol selbst gibt nur geringe Mengen von Cumarin.

[1]) H. v. Pechmann, Ber. **17**, 929 (1884).

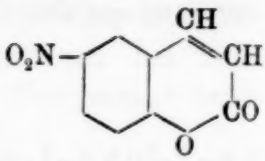
Wird Oxy-6-chinolin der Pechmannschen Reaktion unterworfen, so entsteht in guter Ausbeute eine Verbindung, der man auf Grund ihrer Entstehungsweise und der Analysenergebnisse die Formeln IV oder V zuschreiben kann.



IV



V



VI

Eine Verbindung, der gleichfalls eine dieser Formeln zukommen muß, haben einerseits Biman Bihari Dey und Mahendra Nath Goswami, durch Erhitzen von Nitro-6-cumarin (VI) mit Glycerin und Schwefelsäure[1]), andererseits H. Kondo und T. Ui[2]) durch Skraupierung von Amino-6-cumarin erhalten.

Die Konstitution der nach diesen beiden Verfahren dargestellten Verbindung wurde von den genannten Autoren nicht sicher festgestellt. Sie nehmen an, daß dem von ihnen erhaltenen Produkt wahrscheinlich die Formel IV des Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrids-1,2] zukommt, da sie festgestellt haben, daß eine Methylgruppe in Position 7 beim Cumarin die Bildung des Pyridinkernes nicht verhindert.[3])

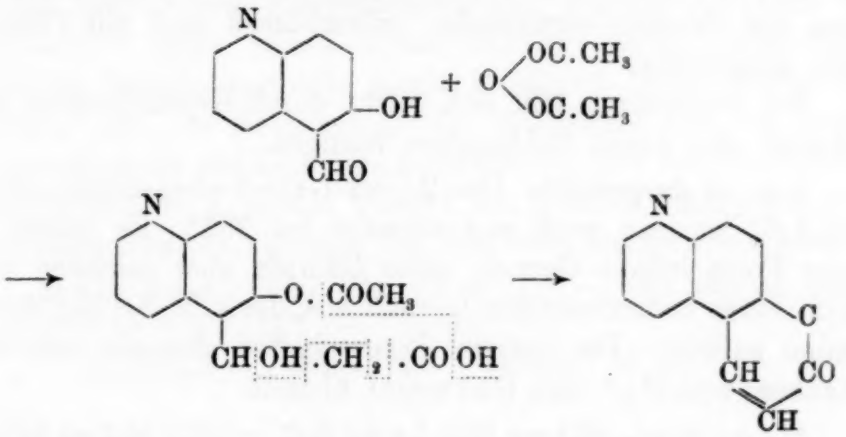
Das in der vorliegenden Arbeit durch Kondensation von Oxy-6-chinolin mit Äpfelsäure erhaltene Produkt wies dieselben Eigenschaften auf, wie die von den obengenannten Autoren beschriebene Verbindung. Zum unmittelbaren Vergleich beider Präparate wurde Cumarin nach Delalande[4]) nitriert und das erhaltene Nitro-6-cumarin nach B. B. Dey und M. N. Goswami mit Glycerin und Schwefelsäure erwärmt. Das so dargestellte Präparat war mit dem aus Oxy-6-chinolin erhaltenen völlig identisch. Der einzige Unterschied lag in der Farbe der Krystalle: die aus Nitro-6-cumarin dargestellte Verbindung hatte nach 10facher Krystallisation aus Alkohol

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London 115, 531—41 (1919).
[2]) Chem. Zentralbl. I, 98, 1837 (1927).
[3]) Biman Bihari Dey u. Mehendra Nath Goswami, a. a. O.
[4]) Delalande, Ann. Chem. 45, 337 (1843).

noch einen graugelben Stich, während die aus Oxy-6-chinolin erhaltene rein weiß war. Durch Sublimation ließ sich jedoch auch das erstgenannte Produkt rein weiß erhalten.

Die Frage nach der Konstitution der auf diesen drei Wegen entstehenden Verbindung konnte durch die Synthese des Oxy-6-chinolinaldehyd-5 beantwortet werden (vgl. vorstehende Publikation). Es zeigte sich nämlich, daß dieselbe Verbindung noch auf einem vierten Wege erhalten werden kann, und zwar wenn man Oxy-6-chinolin-aldehyd-5- nach der Perkinschen Methode[1]) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat kondensiert:



Die letztgenannte Darstellungsweise darf als unmittelbarer Beweis dafür gelten, daß der Pyronring mit dem Chinolinkern in den Stellungen 5 und 6 verbunden ist, daß also der hier beschriebenen Verbindung die angulare Formel IV zugewiesen werden muß.

Experimenteller Teil

Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrid-1,2] aus Oxy-6-chinolin und Äpfelsäure

2 g Oxy-6-chinolin werden mit 2 g Äpfelsäure innig gemischt und die Mischung in einem Reagenzglase in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Dabei beginnt die Reaktion unter Wärmeentwicklung und Aufschäumen der ganzen Masse. Ist die energische Reaktion vorüber, so erwärmt man das Reagenz-

[1]) Journ. Chem. Soc., London (2), 6, 53 (1868); Ann. Chem. 147, 229 (1868); 148, 206 (1868).

glas in einem siedenden Wasserbade etwa $1^1/_2$ Stunden, bis die Gasentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Reagenzglases in 200 ccm Wasser gegossen, der Hauptteil der Schwefelsäure mit Kalilauge neutralisiert, mit Natriumacetat versetzt und der weiße Niederschlag von der gelb gefärbten Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt. Nach dem Trocknen wird die erhaltene Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält 1 g Substanz vom Schmp. 232°.

Statt das Reaktionsprodukt ins Wasser zu gießen, kann man auch den Inhalt des Reagenzglases mit einem Überschuß von mit Wasser angerührtem Bariumcarbonat neutralisieren, dann zur Trockne verdampfen, pulverisieren und mit Chloroform extrahieren.

Die Verbindung läßt sich leicht durch Krystallisation aus Alkohol oder durch Sublimation reinigen.

Das so dargestellte Oxo-2-[oxa-1-azo-8-phenanthren-dihydrid-1,2] ist rein weiß und schmilzt bei 232° Es besitzt in fester Form keinen Geruch, seine Dämpfe aber zeichnen sich durch einen cumarinartigen Geruch aus, der z. B. bei der Sublimation auftritt. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Dey und Goswami überein.

23,4 mg Subst.: 62,8 mg CO_2, 7,4 mg H_2O. — 26,1, 35,2 mg Subst.: 1,76, 2,21 ccm N (22°, 18°, 735, 744 mm).

$C_{12}H_7O_2N$	Ber. C 73,10	H 3,58	N 7,11
	Gef. „ 73,19	„ 3,54	„ 7,39, 7,10

Das Pikrat scheidet sich nach Vermischen von alkoholischen Lösungen beider Komponenten in Form von gelben Prismen ab. Schmp. 218°.

22,3 mg Subst.: 2,6 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{18}H_{10}O_9N_4$ Ber. N 13,16 Gef. N 12,93

Oxo-2-[oxa-1-aza-8-hexahydro-1,2,5,6,7,8-phenanthren]

wurde nach Dey und Goswami durch Reduktion von Oxo-2-[oxa-1-aza-8-dihydrol-1,2-phenanthren] mit Zinn und Salzsäure erhalten. Schmp. 148°.

41,4 mg Subst.: 2,61 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$ Ber. N 6,96 Gef. N 7,02

Das Jodomethylat des Oxo-2-[oxa-1-aza-8-phenanthren-dihydrids-1,2]

erhalten durch Erhitzen von Oxo-2-[oxa-1-aza-8-dihydro-1,2-phenanthren] mit CH_3J im Einschlußrohre auf 120° stellt derbe Krystalle (aus Wasser) orangeroter Farbe vor, die bei 246° zu schmelzen beginnen und erst bei 252,5° flüssig werden.

Kondensation von Oxy-6-chinolinaldehyd-5 mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

0,5 g Oxy-6-chinolin-aldehyd-5, 4 g wasserfreies Natriumacetat und 3 ccm Essigsäureanhydrid wurden 1 Stunde auf 175—180° unter einem Rückflußkühler erhitzt. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt wurde in 50 ccm kaltes Wasser gegossen, und die Hauptmenge der Essigsäure und des Essigsäureanhydrids mit Kalilauge neutralisiert. Die ausgeschiedenen grau gefärbten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Die Eigenschaften stimmen mit den oben angegebenen überein.

26,8 mg Subst.: 72 mg CO_2, 8,8 mg H_2O. — 33,1, 35,9 mg Subst.: 2,22, 2,30 ccm N (19°, 18°, 725, 745 mm).

$C_{12}H_7O_2N$	Ber. C 73,1	H 3,58	N 7,11	
	Gef. „ 73,27	„ 3,67	„ 7,28, 7,25	

Neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität)

Ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe

(Vorläufige Mitteilung)

Von **Arno Müller**

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 4. April 1932)

Auf Grund der von mir früher[1]) vorgenommenen Versuche, eine geeignete Methode ausfindig zu machen, die Oberflächenaktivität ätherischer Öle zur Bestimmung ihrer Reinheit heranzuziehen, führte zu verschiedenen Ergebnissen. Für meine ersten, an ätherischen Ölen und flüssigen Riechstoffen ausgeführten Untersuchungen legte ich die Apparaturerfahrungen von Thomas Tate[2]) zugrunde und baute einen Apparat, mit dessen Hilfe die relative Oberflächenspannung durch Ermittlung der Tropfenzahlen gemessen wurde. Dieses Verfahren, das manche Mängel aufweist und nicht die statischen Verhältnisse der Oberflächenspannung mißt, sondern rein dynamische Werte ergibt, bildet auch die Grundlage der „Stagonometrie", um deren Ausbau sich in hervorragender Weise J. Traube[3]) verdient gemacht hat. Für die Praxis dürfte das Prinzip dieser Methode jedoch als durchaus hinreichend angesehen werden. Die Resultate meiner ersten, mehr orientierend vorgenommenen Untersuchungen ließen bereits erkennen, daß allein die erhaltenen Tropfenzahlen, zumal bei verwandten ätherischen Ölen, nicht genügend charakteristisch sind und den für dieses Gebiet üblichen physikalischen Methoden, wie

[1]) Chem.-Techn. Wochenschrift 1921, 346—349.
[2]) Philos. Magazine (4) 27, 176 (1864).
[3]) Ber. 19, 871—892 (1886); 20, 2644 (1887); 44, 556 (1911) u. a.

zur Bestimmung der Dichte, Polarisation und Refraktion an Schärfe nachstehen. Eine bessere Charakteristik wurde erst dann erzielt, als auch die gleichzeitig meßbare Viscosität hinzugezogen wurde. Natürlich geben die erhaltenen Viscositäten ebenfalls nur relative, aber für den vorliegenden Fall vergleichbare Zahlen. Relativ nur deshalb, weil der sich loslösende Tropfen die Ausflußzeit wesentlich beeinflußt.[1])

Später wurde diese Methode, die manche theoretische und praktische Fehlerquelle in sich barg, durch Aufnahme neuer Versuche unter Heranziehung des Stalagmometer nach J. Traube[2]) weiter ausgebildet. Die äußere Anordnung des zuerst von mir beschriebenen Apparates wurde beibehalten, der Ausfluß des Tropfens aber an einer sauber geschliffenen, kreisförmigen Fläche von 6—8 mm Durchmesser bewerkstelligt, bei der unter Verwendung einer engen Kapillare das Abtropfen noch sorgfältiger vor sich ging. Auch die theoretische Auswertung wurde nach folgenden Formeln modifiziert:

1. Relative Tropfenzahl-Einheit

$$T_z E = \frac{T_z . 60}{V_{sec}} . D_t .$$

2. Spezifischer Tropfenzahl-Koeffizient

$$T_z K = \frac{T_z E}{T_z E\,(\text{Wasser})} ,$$

wobei

T_z = Tropfenzahl der untersuchten Flüssigkeit,
V_{sec} = Ausflußzeit der untersuchten Flüssigkeit in Sekunden und
D_t = Dichte der untersuchten Flüssigkeit darstellt.

Für die Praxis ist es gleichgültig, ob man zur vergleichenden Prüfung Formel 1 oder 2 wählt. Bei der ersteren wird unter Berücksichtigung der Dichte die durchschnittliche relative Tropfenzahl ($T_z E$) angegeben, die in 1 Minute zum Ausfluß kommt. Die letztere gibt dagegen den Koeffizienten im Vergleich mit Wasser an, was wichtig bei der Verwendung von Capillaren mit verschiedenem Durchmesser ist. Einige nachstehende Untersuchungsbeispiele[3]) mögen diese Darlegungen veranschaulichen:

---

[1]) J. Traube, Chemische Fabrik 1927, 1449; vgl. auch die Theorie von Poiseuille.
[2]) A. a. O.
[3]) Vgl. auch „Die Riechstoffindustrie", 1931, 127.

Capillar-Durchm. d. Tropfenröhre	Produkt	D_{20}	$T_z^{20°}$	$V_{sec}^{20°}$	T_zE	T_zK
etwa 0,48 mm	Destilliertes Wasser . . .	0,99823	33	185	10,01	1,000
	Tiroler Fichtennadelöl . .	0,8752	$70^1/_2$	352	10,517	1,0488
	„ Kiefernadelöl . .	0,8652	$71^1/_2$	262	14,170	1,4125
	„ Edeltannenöl. . .	0,8684	$70^1/_2$	332	11,064	1,1030
	„ Tannenzapfenöl .	0,8484	$68^1/_2$	222	15,706	1,5660
	„ Latschenkieferöl.	0,8594	69	280	12,706	1,2670

Nach dieser Methode werden also drei direkt experimentell zugängliche Größen, nämlich Dichte, Oberflächenspannung und innere Reibung (Viscosität) auf einfache Weise rechnerisch miteinander verbunden. In dieser Form sind die Auswertungen für die Praxis brauchbar, wie später ausführlicher dargelegt werden wird.

Die neue Methode

Das Bestreben, die capillare Steigfähigkeit von Flüssigkeiten durch Beobachtung eines sich ausbreitenden Tropfens auf dem Papier methodisch auszunutzen, ist bereits von H. Trey[1]) versucht worden. Jedoch befriedigt die Apparaturanordnung dieses Forschers für den vorliegenden Zweck nicht. Weitaus eleganter, dabei praktischer und genauer hat sich im Verfolg meiner Arbeiten folgender Apparat erwiesen. Das von mir als „Capillaroskop[2])“ bezeichnete Instrument setzt sich im wesentlichen aus 3 Teilen zusammen, wie durch beigefügte Skizzen einfach veranschaulicht werden möge (vgl. Fig. 1—3).

Fig. 1

Fig. 1 ist die Tropfencapillare, die im Prinzip dem „Stalagmometer“ von J. Traube entspricht und für den vorliegenden Zweck etwas modifiziert wurde. Je nach dem Grade der Viscosität wurden 3 Tropfencapillaren mit verschiedenem Capillardurchmesser gewählt. Man verfährt zunächst folgendermaßen. Das Untersuchungsmaterial wird vorher durch einen

[1]) Z. anorg. Chem. **37**, 743.

[2]) Der Apparat ist zum gesetzlichen Schutz angemeldet und wird von der Firma C. Gerhardt in Bonn in den Handel gebracht.

Papierfilter filtriert, in die Kugel der Tropfencapillare mit Hilfe eines Gummiballes oder Gummischlauches eingesogen und der Capillarausfluß oberhalb der Abtropffläche mit Filtrierpapier abgetrocknet. Die Capillare wird alsdann in ein eigens hierfür hergerichtetes Stativ so eingespannt, daß sie senkrecht in die Mitte eines Rahmens zeigt, welcher zur Aufnahme des Capillarpapieres bestimmt ist. Das Papier selbst wird erst dann aufgelegt, sobald die ersten Tropfen sich von dem Capillarrohr abgelöst haben. Der nächste in Frage kommende Tropfen wird auf die Mitte des Capillarpapieres aus einer Höhe von etwa 1 bis 1,5 cm auffallen gelassen und bei seinem Auftreffen sofort die Stoppuhr in Gang gesetzt. Sobald 2 Tropfen

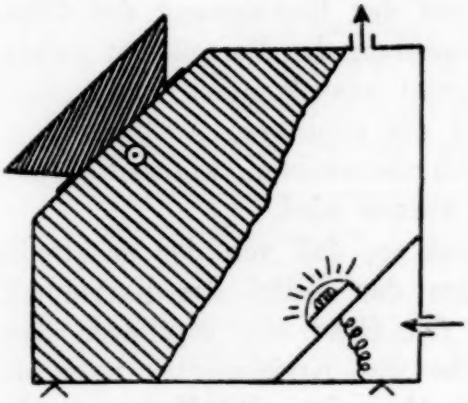


Fig. 2

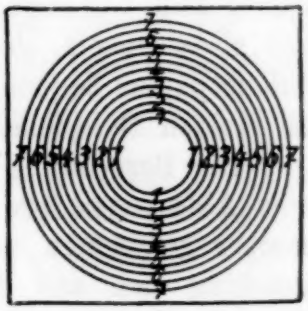


Fig. 3

sich auf dem Papier befinden, dreht man den beweglichen Rahmen zur Seite und läßt zunächst die Flüssigkeit sich ganz einziehen. Ist dies geschehen, so wird das Papier, um übermäßige Verdunstung des ätherischen Öles zu vermeiden, in eine Küvette eingestellt, die am Boden einige mit dem jeweiligen Öl getränkte Papierschnitzel enthält.[1]) Danach wird der Beleuchtungskasten (Fig. 2) vorbereitet. Zeigt die Stoppuhr etwa 4 Minuten, so wird das Capillarpapier aus der Küvette herausgenommen und nach Aufklappen des Rahmens auf die Beleuchtungsscheibe des Kastens aufgelegt und mit dem Kreismesser (Fig. 3) bedeckt. Die günstige Einstellung des Kreises ergibt sich spielend nach einigen ausgeführten Versuchen. Je nach der Struktur des Papieres und auch Art des Öles

[1]) Das Einlegen von ölgetränkten Papierschnitzeln ist nur dann nötig, wenn es sich um ein sehr leicht flüchtiges ätherisches Öl handelt.

verbreiten sich die Tropfenzonen meist ziemlich gleichmäßig kreisrund, des öfteren auch oval.

Durch die Anordnung der Meßscheibe, welche erlaubt, das sich kontinuierlich ausbreitende Tropfenbild an vier verschiedenen Stellen ohne Schwierigkeiten schnell zu messen, werden im Durchschnitt gut übereinstimmende Resultate erhalten. Man notiert die Kreismesser durch von 5 zu 5 Minuten und zwar bis zu einer Maximalzeit von 60 Minuten und bis zu einem Kreisdurchmesser von 7 cm. Die Glühlampe wird nur bei der Ablesung eingeschaltet, um keine unnötige Erwärmung des Kastens zu verursachen. Die Innentemperatur beträgt während der Messungen für gewöhnlich 20—23°.

Diese Meßmethode hat vor der Bestimmung der Oberflächenspannung durch Tropfenzählung den Vorteil, mit weitaus geringerem Untersuchungsmaterial auszukommen und erlaubt vor allen Dingen, den Verlauf der capillaren Ausbreitung in Filtrierpapier bequem graphisch auszuwerten, wie weiter unten an einigen Beispielen gezeigt werden wird.

Die Berechnung[1]) geschieht so, daß von den erhaltenen vier Ablesungen pro 5 Minuten das Mittel der Kreisdurchmesser genommen wird und der Grad der capillaren Ausdehnung sich aus der Angabe des Kreisinhaltes nach der Formel: $F = r^2.\pi$ oder $0{,}7854.d^2$ ergibt. Dividiert man das gefundene „F" der untersuchten Flüssigkeit durch „F" des Wassers[2]), bei gleicher Qualität des verwendeten Capillarpapieres, so kommt man zu Zahlen (FK), die mit dem Koeffizienten „T_zK" der eingangs genannten Methode, wenn auch nur annähernd, vergleichbar sind und die außerdem Rückschlüsse auf den Grad der Adsorption durch die Faser zulassen.

Es soll weder Aufgabe dieser Mitteilung sein, den praktischen Wert der neuen Methode an Hand eines reichen Beobachtungsmaterials zu beweisen, noch weitgehende theoretische Schlußfolgerungen auf die capillaraktiven Eigenschaften

---

[1]) Wegen gleichzeitig eingehender Adsorptionserscheinungen ist die rechnerische Ermittlung absoluter Größen sehr kompliziert und für die in Aussicht genommenen Zwecke auch nicht unbedingt nötig.

[2]) Als Standard wird zweckmäßig nicht Wasser, sondern ein organisches Lösungsmittel, z. B. reinster Isoamylalkohol (Kahlbaum), verwendet.

der ätherischen Öle, insbesondere ihre Wichtigkeit bei wissenschaftlichen und technischen Problemen, zu ziehen. Dies wird demnächst ausführlicher geschehen. Es besteht für mich aber kein Zweifel, daß die nur hier kurz beschriebene Untersuchungsmethode sich in der Praxis einführen wird und nicht nur für das Gebiet der natürlichen und künstlichen Aromatica, sondern im Prinzip auch für andere Stoffe (z. B. zur Prüfung von Filtrierpapieren, Untersuchung fetter Öle u. a. m.) anwendbar sein wird.

Experimentelles

Für die folgenden Beispiele benutzte ich einige frische und garantiert reine Koniferenöle der Firma Gebrüder Unterweger in Thal-Assling, für deren freundliches Entgegenkommen an dieser Stelle auch verbindlichst gedankt sei. Die verwendeten ätherischen Öle besaßen nachstehende Kennzahlen:

Name des ätherischen Öles	$D_{20°}$	n_D^{20}	α_D^{20}
Tiroler Fichtennadelöl . . . (Oleum Pini Piceae)	0,8752	1,4740	− 32°
Tiroler Kiefernadelöl . . . (Oleum Pini Sylvestris)	0,8652	1,4793	+ 1,5°
Tiroler Edeltannenöl . . . (Oleum Abietis Albae)	0,8684	1,4748	− 45,04°
Tiroler Tannenzapfenöl . . (Oleum templinum)	0,8484	1,4722	− 80°
Tiroler Latschenkieferöl . . (Oleum Pini Pumilionis)	0,8594	1,4771	− 14,64°

Capillarbild: Destilliertes Wasser

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 22—23°; Tropfenzahl: 2.

Zeit in Minuten	Kreisablesung			F
	Oben / Unten	Seiten	Mittel	
5	4,75	5,15	4,95	19,25
10	5,10	5,50	5,30	22,06
15	5,25	5,75	5,50	23,76
20	5,40	5,90	5,65	25,10
25	5,50	6,00	5,75	26,00
30	5,60	6,15	5,90	27,34

Fortsetzung der Tabelle

Zeit in Minuten	Kreisablesung			F
	Oben / Unten	Seiten	Mittel	
35	5,65	6,20	5,95	27,79
40	5,75	6,25	6,00	28,24
45	5,80	6,30	6,05	28,75
50	5,80	6,35	6,05	28,75
55	5,80	6,35	6,05	28,75
60	5,85	6,10	6,10	29,25

Capillarbild: Tiroler Fichtennadelöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 22—23°; Tropfenzahl: 2.

Zeit in Min.	Kreisablesung			F	FK
	Oben / Unten	Seiten	Mittel		
5	4,60	5,00	4,80	18,10	0,940
10	5,25	5,50	5,40	22,88	1,037
15	5,60	6,15	5,90	27,34	1,150
20	5,90	6,40	6,15	29,72	1,184
25	6,15	6,70	6,40	32,17	1,237
30	6,25	6,85	6,60	34,22	1,251
35	6,50	7,10	6,80	36,32	1,307
40	6,60	7,25	6,90	37,39	1.323

Mittel von $FK = 1{,}179$

Capillarbild: Tiroler Kiefernadelöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 22°; Tropfenzahl: 2.

Zeit in Min.	Kreisablesung			F	FK
	Oben / Unten	Seiten	Mittel		
5	5,00	5,10	5,05	20,03	1,040
10	5,50	5,70	5,60	24,63	1,116
15	5,85	6,15	6,00	28,24	1,119
20	6,15	6,40	6,30	31,12	1,242
25	6,30	6,60	6,45	32,46	1,248
30	6,50	6,80	6,65	34,74	1,270
35	6,65	6,90	6,80	36,32	1,307
40	6,75	7,10	6,90	37,39	1,323
45	6,90	7,25	7,00	38,45	1,339

Mittel von $FK = 1{,}223$

Capillarbild: Tiroler Tannenzapfenöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 22—23°; Tropfenzahl: 2.

Zeit in Min.	Kreisablesung			F	FK
	Oben / Unten	Seiten	Mittel		
5	5,80	5,80	5,80	26,42	1,373
10	6,50	6,50	6,50	33,12	1,372
15	6,90	6,90	6,90	37,39	1,574
20	7,00	7,00	7,00	38,45	1,533

Mittel von FK = 1,463

Capillarbild: Tiroler Latschenkieferöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 22—23°; Tropfenzahl: 2.

Zeit in Min.	Kreisablesung			F	FK
	Oben / Unten	Seiten	Mittel		
5	5,25	5,40	5,30	28,88	1,146
10	6,05	6,05	6,05	28,75	1,303
15	6,40	6,40	6,40	32,17	1,323
20	6,75	6,75	6,75	35,79	1,426
25	7,00	7,00	7,00	38,45	1,480

Mittel von FK = 1,336

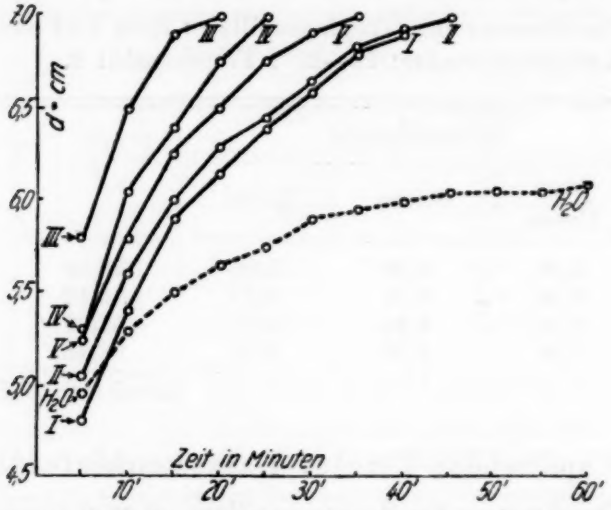
Capillarbild: Tiroler Edeltannenöl

Durchmesser der Tropfencapillare: etwa 0,42 mm.
Kastentemperatur: 21—22°; Tropfenzahl: 2.

Zeit in Min.	Kreisablesung			F	FK
	Oben / Unten	Seiten	Mittel		
5	5,25	5,25	5,25	21,65	1,125
10	5,80	5,80	5,80	26,42	1,198
15	6,25	6,25	6,25	30,65	1,290
20	6,50	6,50	6,50	33,12	1,322
25	6,75	6,75	6,75	35,79	1,376
30	6,90	6,90	6,90	37,39	1,368
35	7,00	7,00	7,00	38,45	1,385

Mittel von FK = 1,295

Graphische Auswertung der erhaltenen Resultate



I = Tiroler Fichtennadelöl II = Tiroler Kiefernadelöl
III = „ Tannenzapfenöl IV = Latschenkieferöl
V = Tiroler Edeltannenöl

Fig. 4

Vergleichen wir die erhaltenen Tropfenzahlen: I = $70^1/_2$, II = $71^1/_2$, III = $68^1/_2$, IV = 69, V = $70^1/_2$ und Wasser = 33 mit den vorstehend graphisch ausgewerteten Capillarbildern, so finden wir, daß letztere weitaus sinnfälliger zum Ausdruck kommen. Die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Kurven sind, wie später ausführlicher gezeigt werden wird, typisch für das jeweils untersuchte ätherische Öl, woraus manche Qualitätsmerkmale abgeleitet werden können.

Die Deutung der Wasserkurve wird ebenfalls erst in der folgenden Abhandlung zur Diskussion kommen.

Genf, im Februar 1932.

Über das 3-Brom- und 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon

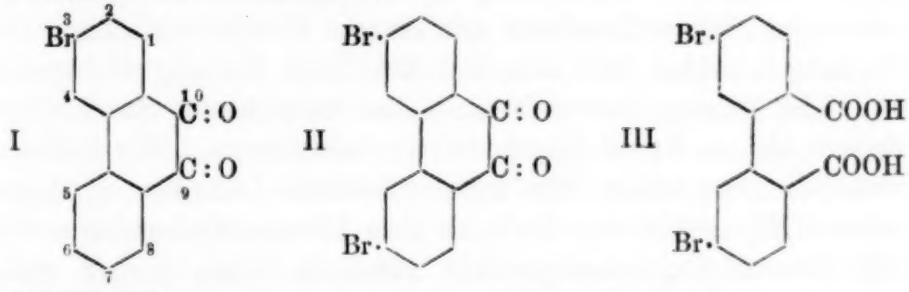
(Studien in der Phenanthrenreihe, XXXVII. Mitteilung[1])

Von **Julius Schmidt** und **Max Eitel**

(Eingegangen am 17. Mai 1932)

Eine Darstellungsweise für 3-Brom-phenanthrenchinon (I) gaben zuerst J. Schmidt und G. Ladner[2]), indem sie das 3,9-Dibrom-phenanthren vom Schmp. 146° oxydierten. Später wurde die Verbindung durch die Arbeiten von J. Schmidt und H. Lumpp[3]) leichter zugänglich. Bei dieser Darstellung brachte man Brom auf 9-Chlor-10-oxyphenanthren zur Einwirkung, doch läßt auch sie noch zu wünschen übrig.

Wir verfolgten das Ziel, bei der Gewinnung von 3-Brom-phenanthrenchinon (I) als Ausgangsmaterial Phenanthrenchinon zu verwenden, und erreichten es durch Benützung von reinem wasserfreien Nitrobenzol als Lösungsmittel.[4]) Es entstehen dabei je nach der Konzentration der Lösung, der Menge des zugesetzten Broms und der Temperatur hauptsächlich zwei Reaktionsprodukte: nämlich 3-Brom- sowie ein Dibrom-phenanthrenchinon. Die Konstitution des letzteren ließ sich soweit aufklären, daß die Stellung des einen Bromatoms in 3 sicher, die des zweiten in 6 wahrscheinlich ist; wir bezeichnen deshalb die Substanz als 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon (II).



[1]) Die 36. Mitteilung findet sich in Ber. **60**, 1356 (1927).
[2]) J. Schmidt u. G. Ladner, Ber. **37**, 3571 (1904).
[3]) J. Schmidt u. H. Lumpp, Ber. **43**, 423 (1910).
[4]) Man vgl. auch das Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik Nr. 222206 vom 29. 4. 1909.

Es bestand die Absicht, vor allem II in möglichst guter Ausbeute zu erhalten. Nach einer Reihe von Versuchen erkannten wir, daß das Temperaturoptimum für die Entstehung von Dibrom-phenanthrenchinon etwa zwischen 100° und 120° liegt. Erhitzt man nämlich höher, so erhält man ein Gemisch von dunklen, höher bromierten Produkten, während bei zu niederer Temperatur überhaupt keine Substitution eintritt, sondern nur eine Anlagerung an den Sauerstoff der C:O-Gruppen. Es wurde also meist eine Temperatur von 110° angewandt. Auch die Konzentration übt einen wichtigen Einfluß aus, und man gelangt zu einem möglichst einheitlichen Produkt mit guter Ausbeute, wenn man 5 g Phenanthrenchinon in etwa 30 ccm frisch destilliertem Nitrobenzol löst; die Ergebnisse ändern sich kaum, wenn man die vielfachen Mengen von den eben angegebenen verwendet. Die Erhitzungsdauer konnte schließlich bis auf 1 Stunde vermindert werden. Von dem resultierenden Produkt krystallisiert der größte Teil als dunkelbraune Masse direkt aus der Nitrobenzollösung aus, während der noch gelöste Teil mit Alkohol ausgefällt wurde. Das gereinigte Produkt II schmilzt bei 287—288° und krystallisiert in goldgelben Nadeln. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug im Durchschnitt etwa 60% und mehr. Wir konnten die Konstitution, wenn auch nicht vollständig, so doch teilweise aufklären. Teilweise insofern, als es gelungen ist, für das eine Bromatom die Stellung 3 im Phenanthrenkern dadurch zu beweisen, daß wir die Verbindung aus 3-Brom-phenanthrenchinon darstellten. Für das zweite Bromatom ergibt sich unter Berücksichtigung von Substitutionsregelmäßigkeiten im Phenanthrenkern mit einiger Wahrscheinlichkeit die Stellung 6. Aber beweisen ließ sich diese Stellung nicht, weil es nicht gelang, das Dibrom-phenanthrenchinon durch Oxydation bis zu Brom-benzoesäure abzubauen. Wir konnten zwar die Oxydation zur entsprechenden Dibrom-diphensäure (III) erreichen, doch ist eine Dibrom-diphensäure, die mit diesem Oxydationsprodukt identisch wäre, bisher nicht bekannt, so daß Rückschlüsse aus der Konstitution dieses Oxydationsproduktes auf diejenige des Ausgangsmaterials nicht möglich waren.

Auf Grund der Tatsache, daß in dem von J. Schmidt

und Mitarbeitern beschriebenen 2,7-Dinitro-phenanthrenchinon die NO_2-Gruppe und in dem 2,7-Dibrom-phenanthrenchinon die Bromatome sich in symmetrischer Anordnung befinden, darf man wohl eine Analogie in unserem Fall für wahrscheinlich erachten, so daß unser Produkt als ein 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon (II) anzusprechen ist.

Es wurde bei dem 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon, ebenso wie bei dem 3-Brom-phenanthrenchinon gefunden, daß die Substanz je nach der Aufarbeitung verschiedene Farbe annehmen kann. So wurde beim 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon festgestellt, daß es bei nicht zu langem Kochen in wenig Eisessig in Form von ganz kurzen, gelben Nädelchen krystallisiert. Auch ein Zusatz von konz. Schwefelsäure zur Nitrobenzollösung vor der Bromierung scheint zu dieser Form zu führen. Bei längerem Kochen in viel Eisessig gelangt man zu einer Substanz, die in schönen, orange bis braunroten, prismenförmigen Nadeln krystallisiert. Beide Formen haben denselben Schmelzpunkt und ihre verschiedene Farbe kann vielleicht auf das Bestehen zweier Modifikationen zurückgeführt werden, deren Besprechung beim 3-Brom-phenanthrenchinon folgen soll, wo die Farbunterschiede charakteristischer sind.

Durch Bromieren von Phenanthrenchinon in Nitrobenzollösung kann man auch zu Monobrom-phenanthrenchinon gelangen, wenn man die hierfür berechnete Menge (2 Atom/1 Mol.) Brom verwendet und in größerer Verdünnung (für 5 g Phenanthrenchinon etwa 200 ccm Nitrobenzol) arbeitet. Einwirkungsdauer 8—10 Stunden.

Unter diesen Bedingungen erhält man immer das 3-Brom-phenanthrenchinon vom Schmp. 268°. Die Ausbeute war geringer als die bei der Herstellung des Dibrom-phenanthrenchinons: sie betrug etwa 14% an reinstem Produkt.

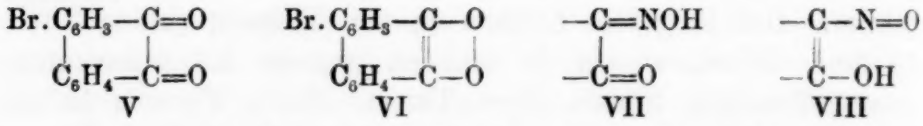
Wie oben angedeutet, treten auch hier zwei Modifikationen auf, die sich durch ihre Farbe unterscheiden. Diese Beobachtung haben schon J. Schmidt und H. Lumpp[1]) und später H. Weipert[2]) gemacht. Den früheren Angaben möchten wir nur noch hinzufügen, daß die Umwandlung der gelben in die braune Modifikation sowohl beim 3,(6?)-Dibrom-phenan-

[1]) J. Schmidt u. H. Lumpp, Ber. **43**, 430 (1910).
[2]) H. Weipert, Diss. Stuttgart 1912.

threnchinon als auch beim 3-Brom-phenanthrenchinon nicht nur von der Menge des Eisessigs, sondern noch viel mehr von der Dauer des Kochens abhängig ist.

Die Verschiedenheit der beiden Modifikationen ist vielleicht durch Struktur-isomerie zu erklären. Formel V könnte der braunen und Formel VI der gelben Modifikation entsprechen. Die gelbe Modifikation ist vielleicht ein Körper mit superoxyd-ähnlicher Struktur.

Außer dem erwähnten 3-Brom-phenanthrenchinon konnten wir trotz mannigfaltiger Veränderung der Bedingungen kein anderes Monobrom-phenanthrenchinon finden, eine weitere Tatsache, die dafür spricht, daß es sich bei dem Dibrom-phenanthrenchinon vom Schmp. 287—288° um ein 3,6-Dibromderivat handelt.



V VI VII VIII

Bei verschiedenen Oximierungen der Brom-phenanthrenchinone konnten wir die Beobachtung machen, daß die entstandenen Stoffe je nach den Arbeitsbedingungen eine gelbliche oder grünliche Farbe zeigten, und daß die Substanzen mit verschiedener Farbe außerdem in ihren Schmelzpunkten häufig nicht genau übereinstimmten. Den Grund für diese Erscheinungen glauben wir in dem gleichzeitigen Vorliegen der beiden tautomeren Formen VII und VIII — Oxim- und Nitrosoform — erblicken zu dürfen. Wir waren bemüht, beide Formen zu isolieren oder eventuell die eine in die andere Form überzuführen.

Da wir vermuteten, daß der p_H-Wert der Lösung auf das entstehende Produkt von Einfluß sei, so stellten wir eine Reihe von Versuchen mit verschiedener H'- bzw. OH'-Konzentration an. Dabei zeigte sich, daß sich die Oxime in alkalischer Lösung zersetzten; nur bei ganz geringem Zusatz von Natriumbicarbonat, das aber etwa einer zur Neutralisation der im Hydroxylamin-chlorhydrat vorhandenen Salzsäure notwendigen Menge entsprach, trat keine Zersetzung ein, sondern es resultierte eine zur Hauptsache gelbe Substanz. In neutraler Lösung erhielten wir immer ein Gemisch der gelben Oximform und der grünen, vermutlichen Nitrosoform. Die gelbe Form

bildete den größeren Teil des resultierenden Gemisches. Auch in ganz schwach saurer Lösung entstanden noch Spuren von grüner Substanz, während in stärker saurer Lösung nur noch die rein gelbe Form auftrat. Durch Kochen in verdünnter Salzsäure ließ sich auch die grüne in die gelbe Form überführen, während eine Umwandlung der gelben in die grüne Form auf keine Art durchführbar war. Daraus und aus der Tatsache, daß die grüne Form immer in geringerer Menge entsteht, geht hervor, daß sie die labilere und mit ziemlicher Sicherheit als die Nitrosoform anzusehen ist. Die Trennung der beiden Formen gestaltet sich sehr schwierig, da beim Umkrystallisieren die grüne Form leicht in die gelbe übergeht. Nur einmal gelang eine Trennung der beiden Formen des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-oxims; es war das einzige Mal, wo die grüne Form in erfaßbarer Menge entstand. Da die grüne Form schwerer löslich ist als die gelbe und daher zuerst auskrystallisiert, konnten beide Substanzen durch vorsichtiges Abdekantieren voneinander getrennt werden. Leider war es nicht möglich, mit der grünen Nitrosoform Analysen durchzuführen, da sie durch schwer von ihr zu trennenden Witherit verunreinigt war.

Beschreibung der Versuche

A. Über das 3-Brom-phenanthrenchinon

Darstellung: 10 g Phenanthrenchinon werden mit 400 ccm wasserfreiem Nitrobenzol versetzt, alsdann werden 8,5 g reines, trocknes Brom zugefügt und 10 Stunden lang auf 110° erhitzt. Nach 10stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur versetzt man mit 1 Liter Alkohol und reibt längere Zeit mit dem Glasstab bis die Krystallabscheidung beginnt. Sie ist nach 1—2 Stunden beendigt, und man erhält so 4,2 g Rohprodukt, das mit Alkohol gewaschen und zur Befreiung von Brom mit schwefliger Säure verrieben wird. Schmp. 258—261°. Man krystallisiert wiederholt aus viel Eisessig um bis der Schmelzpunkt des Produktes bei 268—269° konstant bleibt. Dabei ist gut zu beobachten, daß die ursprünglich gelb-orange Farbe der heißen Eisessiglösung bei längerem Kochen in Rotbraun umschlägt. Aus den nur kurze Zeit gekochten Lösungen scheiden sich beim Erkalten rein gelbe Kryställchen (Schmp. 268°

bis 269°), aus den länger erhitzten Lösungen dagegen krystallisieren beim Abkühlen braune Nadeln (Schmp. 268—269°) aus. Die letzteren sind also die stabile Form.

0,1791 g Subst.: 0,1160 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2Br$ Ber. Br 27,85 Gef. Br 27,59

Verwendung von Bromüberträgern (P), direkte Bestrahlung mit Sonnenlicht bieten bei der Bromierung keine Vorteile.

Mono-Semicarbazon des 3-Brom-phenanthrenchinons. 0,73 g 3-Brom-phenanthrenchinon werden mit der 4fachen Menge (0,88 g) Semicarbazid-chlorhydrat in alkoholischer Suspension (250 ccm) am Rückflußkühler $2^1/_2$ Stunden gekocht. Das gelbe Semicarbazon schmilzt bei 226—228° u. Z.

0,1601 g Subst.: 18,1 ccm N (15,5°, 742 mm).

$C_{15}H_{10}O_2N_3Br$ Ber. N 12,22 Gef. N 12,80

3-Brom-phenanthro-phenazin wird erhalten durch Kochen der alkoholischen Suspension des 3-Brom-phenanthrenchinons mit dem 2fachen der berechneten Menge o-Phenylendiamin-chlorhydrat. Hellgelbe Kryställchen. Schmp. 249°.

0,1337 g Subst.: 9,7 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{20}H_{11}N_2Br$ Ber. N 7,8 Gef. N 8,01

3-Brom-phenanthrenchinon-monoxim wird am besten derart dargestellt, daß man das mit wenig Alkohol zur feinen Paste verriebene Chinon (1 g) in Alkohol (400 ccm) suspendiert, die konz. wäßrige Lösung vom Hydroxylamin-chlorhydrat (0,50 g) und etwas gekörnten Witherit (2,1 g) zufügt und am Rückflußkühler 3 Stunden lang kocht. Die heiß vom Witherit abfiltrierte Lösung wird auf etwa 100 ccm eingeengt. Beim Erkalten krystallisiert eine Mischung von gelben und grünen Körnern aus, die nicht voneinander getrennt werden können. Das grüngelbe Gemisch schmilzt bei 179—181°.

0,1113 g Subst.: 5,1 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{14}H_8O_2NBr$ Ber. N 4,64 Gef. N 5,14

Es konnte bei den zahlreichen Oximierungen allgemein beobachtet werden, daß die Lösungen in der Hitze gelbe Farbe zeigten, während sie beim Abkühlen grün wurden; daher krystallisiert auch aus der heißen Lösung, wenn sie genügend konzentriert ist, gelbe Substanz, während aus der grünen Lösung etwas grüne Substanz krystallisiert.

Dinitro-3-brom-phenanthrenchinon entsteht bei 1stündigem Kochen von 1,6 g 3-Brom-phenanthrenchinon mit 60 ccm eines Gemisches von 2 Teilen HNO_3 (spez. Gew. = 1,4) und 1 Teil konz. H_2SO_4. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbbraune Kryställchen, Schmp. 295—296°.

0,1580 g Subst.: 11,0 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{14}H_5O_6N_2Br$ Ber. N 7,43 Gef. N 7,82

Das **Monoxim** ist gelb, schmilzt bei 199—200° unter Zersetzung. Auch die Farbe der alkoholischen Lösung ist bei allen Temperaturen rein gelb, grüne feste Produkte oder Lösungen wurden nicht beobachtet.

0,1641 g Subst.: 16,3 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{14}H_6O_6N_2Br$ Ber. N 10,72 Gef. N 11,05

B. Über das 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon

Darstellung. a) 10 g Phenanthrenchinon werden in 60 ccm Nitrobenzol gelöst und 16 g Brom zugegeben. Diese Lösung wird mit freier Flamme auf etwa 100° $5^1/_2$ Stunden erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt wird mit schwefliger Säure behandelt und getrocknet. Schmelzpunkt des Rohproduktes 283—285°. Aus Eisessig umkrystallisiert erhält man ein Produkt, das in ganz kurzen, gelben Nädelchen krystallisiert mit Schmp. 283—285° und ein solches, das aus orange gefärbten, längeren, rhombischen Nadeln bestand vom Schmp. 286—287°. Beide haben die gleiche Zusammensetzung.

0,1634 g Subst.: 0,1708 g AgBr.

$C_{14}H_6O_2Br_2$ Ber. Br 43,69 Gef. Br 44,48

b) Noch besser ist es, folgendermaßen zu verfahren. 10 g Phenanthrenchinon werden in 60 ccm Nitrobenzol gelöst, dazu werden 16,2 g Brom gegeben und ins Sonnenlicht gestellt. Schon einige Minuten nach Zugabe des Broms beginnt eine intensive HBr-Entwicklung ohne weitere Erwärmung. Wenn die erste heftige Reaktion vorüber ist, wird mit einer kleinen Flamme erwärmt und die Temperatur 2 Stunden lang auf etwa 100° gehalten. Der größte Teil des Reaktionsproduktes hat sich nach dieser Zeit fest abgeschieden, der Rest wird mit

Alkohol ausgefällt. Nun wird wieder mit schwefliger Säure behandelt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt hat einen Schmelzpunkt von 285—287°. Ausbeute: 14,55 g. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 286—287°.

Überführung des 3-Brom-phenanthrenchinons in 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon

1,79 g 3-Brom-phenanthrenchinon werden in 20 ccm frisch destilliertem, wasserfreiem Nitrobenzol gelöst, 1,4 g Brom zugegeben und einen Tag lang auf etwa 100—110° gehalten. Nun läßt man noch 36 Stunden stehen und gibt dann Alkohol zu. Während der Bromierung hat sich schon ein großer Teil in fester Form abgeschieden; der Rest fällt auf Zusatz von Alkohol als braune Masse aus. Man filtriert und behandelt mit schwefliger Säure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt das Produkt bei 286—287° und stimmt auch in allen übrigen Eigenschaften mit dem 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon überein.

Oxydation des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons zur entsprechenden Dibrom-diphensäure

3,8 g des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons werden mit 36 ccm konz. Schwefelsäure in der Reibschale verrieben und dieser Suspension unter fortwährendem Umrühren allmählich 60 ccm Wasser zugesetzt, so daß eine feine Paste entsteht. Sie wird mit der Lösung von 15 g Kalium-dichromat in 150 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Dabei tritt starkes Schäumen auf. Nach 3 Stunden wird der Versuch unterbrochen und das Gemisch abfiltriert. Der Niederschlag, der die Dibrom-diphensäure enthält neben unverändertem 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon, wird mit verdünnter Sodalösung verrieben, wodurch das lösliche Natriumsalz der Dibrom-diphensäure entsteht. Das nicht umgesetzte 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon wird wieder in den Kolben zur weiteren Oxydation gegeben und von neuem 3 Stunden gekocht. Nachdem man dieses Verfahren dreimal wiederholt hat, ist die größte Menge des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons umgesetzt. Die Sodalösung wird mit Schwefelsäure übersättigt, wobei sich ein weißer, flockiger Niederschlag von Dibrom-diphensäure abscheidet. Schmp. 298°.

Nach dem Umkrystallisieren aus 50prozent. Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 303—304° und bleibt bei dieser Temperatur konstant. Die Diphensäure krystallisiert in weißen Blättchen und zeigt intensiv bitteren Geschmack.

0,3102 g Subst.: 0,4715 g CO_2, 0,0653 g H_2O. — 0,1975 g Subst.: 0,1854 g AgBr.

$C_{14}H_8O_4Br_2$	Ber. C 42,01	H 2,02	Br 39,97
	Gef. „ 41,46	„ 2,36	„ 39,95

Alle Versuche, die Dibrom-diphensäure in die entsprechende Brom-benzoesäure überzuführen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung verliefen ergebnislos.

Das Mono-Semicarbazon des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons wird erhalten durch Kochen der alkoholischen Suspension des Chinons mit der berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat und schmilzt bei 276° unter Zersetzung.

0,2852 g Subst.: 25,5 ccm N (18°, 735 mm).

$C_{15}H_9O_2N_3Br_2$ Ber. N 9,94 Gef. N 9,95

3,(6?)-Dibrom-phenanthro-phenazin. Die Suspension von 2 g 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon in 250 ccm Alkohol wird mit der alkoholischen Lösung von 1,4 g o-Phenylen-diaminchlorhydrat einige Stunden am Rückflußkühler gekocht und das Phenazin durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Blaßgelbe Kryställchen vom Schmp. 333—334°.

0,1665 g Subst.: 9,0 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{20}H_{10}N_2Br_2$ Ber. N 6,40 Gef. N 6,03

3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-monoxim und 3,(6?)-Dibrom-9,10-nitroso-phenanthrol

1 g 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon wurde in etwa 200 bis 250 ccm Alkohol suspendiert, nachdem die Substanz zuvor fein pulverisiert war, dann 1,62 g Witherit und eine wäßrige Lösung von 0,38 g Hydroxylamin-chlorhydrat zugegeben. Beim Kochen am Rückflußkühler ging die Substanz verhältnismäßig rasch in Lösung. Das Kochen wurde insgesamt 9 Stunden lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten lag ein Gemisch von grüner und gelber Substanz vor. Nun wurde abfiltriert und

das Ungelöste nochmals mit etwa 200 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht, nachdem man zuvor durch vorsichtiges Dekantieren die Hauptmenge des Witherit isoliert und entfernt hatte. Nach $2^1/_2$ stündigem Kochen war die Substanz nur teilweise in Lösung gegangen, es wurde heiß abfiltriert. Auf dem Filter blieb ein grüner Rückstand mit Schmp. 242°. Im Filtrat schied sich nach dem Einengen das leichter lösliche gelbe Oxim aus. Schmp. 207—209° unter Zersetzung.

Ausbeute an grüner Substanz (Schmp. 242°): 0,41 g.

Ausbeute an gelber Substanz (Schmp. 207—209°): 0,65 g.

Letztere schmilzt nach weiterem Umkrystallisieren bei 210 bis 211°. Stickstoffbestimmung des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinon-monoxims mit Schmp. 210—211°.

0,1765 g Subst.: 6,1 ccm N (20,5°, 738 mm).

$C_{14}H_7O_2N$ Ber. N 3,68 Gef. N 3,83

Kocht man einen Teil der grünen Substanz in verdünnter Salzsäure, so geht sie allmählich in die gelbe Form über. Diese Tatsache ließ eine Abhängigkeit des Bestehens der beiden Formen vom p_H-Wert der Lösung vermuten. Daher stellten wir Oximierungsversuche in verschieden starken sauren bzw. basischen Lösungen an, jedoch ohne daß größere Mengen der grünen Verbindung erhalten werden konnten.

Die alkoholische Lösung des Monoxims fällt aus wäßriger Cadmium-acetatlösung ein schwer lösliches orangerotes Cadmiumsalz.

0,2407 g Subst.: 0,0602 g $CdSO_4$.

$C_{28}H_{12}O_4N_2Br_4Cd$ Ber. Cd 12,89 Gef. Cd 13,48

Nitrierung des 3,(6?)-Dibrom-phenanthrenchinons tritt ein beim Kochen mit einer Mischung, die aus 2 Raumteilen konz. HNO_3 (spez. Gew. 1,4) und 1 Raumteil konz. H_2SO_4 besteht. Das aus Eisessig umkrystallisierte gelbe Dinitroderivat schmilzt bei 322°.

0,1685 g Subst.: 0,2289 g CO_2. — 0,1431 g Subst.: 0,0144 g H_2O. — 0,2148 g Subst.: 12 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{14}H_4O_6N_2Br_2$	Ber. C 36,85	H 0,89	N 6,14
	Gef. „ 37,05	„ 1,13	„ 6,18

Stuttgart, im Mai 1932.